



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

ARTO KIVELÄ
SÄHKÖÄ JOHTAVAT POLYMEERIPOHJAISET PINNOITTEET
Diplomityö 2017

Tarkastajat: professori Jyrki Vuorinen
ja Ilari Jönkkäri
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
9.8.2017

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Materiaalitekniikan koulutusohjelma

KIVELÄ ARTO

Sähköä johtavat polymeeripohjaiset pinnoitteet

Diplomityö, 60 sivua

Tarkastajat: professori Jyrki Vuorinen, Ilari Jönkkäri

Toukokuu 2017

Pääaine: Muovi- ja elastomeeritekniikka

Avainsanat: Adheesio, ioniset nesteet, sähköä johtavat muovit, pinnoitteet, polymeeri dispersiot

Muovit muodostavat merkittävän materiaaliryhmän, joka on laajasti käytetty muokattavuutensa vuoksi. Muovit ovat tyypillisesti eristeitä, mikä rajoittaa useasti niiden käytettävyyttä joissain kohteissa. Tämän vuoksi sähköä johtavien muovien tutkiminen on herättänyt laajaa mielenkiintoa, sillä ne mahdollistavat aikaisempien kalliiden ja ominaisuuksiltaan epätoivottujen materiaalien korvaamisen edullisemmilla ja samalla mahdollistaen täysin uudet sovellukset. Tämän diplomityön tavoitteena on selvittää ionista nestettä sisältävän polyolefiini dispersion soveltuvuus sähköä johtavien muovien sekä antistaattisten pinnoitteiden valmistuksessa. Tällaisella seoksella saadaan vähennettyä ionisten nesteiden kulutusta, sekä valmistettua tuotteita jotka ovat vain halutulta alueelta sähköä johtavia. Nestemäisen dispersion muodossa olevat sähköä johtavat muovit mahdollistaisivat paino ja tulostustekniikoiden käytön elektroniikka komponenttien valmistuksessa.

Työ sisältää teoriaosion ja kokeellisen osion. Teoriaosiossa käydään lävitse teoria muovin sähkönjohtavuudesta sekä ionisten nesteiden rakennetta ja ominaisuuksia. Lisäksi lävitse käydään adheesio toimintaa ja pintakäsittely menetelmien soveltuvuutta työn kannalta. Lopuksi selvitetään käytettävien materiaalien toiminnallisuutta.

Käytännön osiossa tarkastellaan koekappaleiden valmistusta, sekä niiden sähkön johtavuuden ja adheesio selvittämistä. Lopuksi työssä analysoidaan tuloksia ja pohditaan niiden merkitystä.

ABSTRACT

TAMPEREEN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Material Science

KIVELÄ ARTO

Electro Conductive Polymer Coatings

Master of Science Thesis, 60 pages

Examiners: Professor Jyrki Vuorinen, Ilari Jönkkäri

May 2017

Major: Plastic and Elastomer Technology

Keywords: Adhesion, coatings, electro conductive plastics, ionic liquids, polymer dispersions

Polymers form a significant material group, which has been widely used because of their adaptability. Polymers are typically insulators which often restricts their usability in some applications. Because of this research on electro conductive polymers has drawn lots of attention, as they make possible to replace current materials that are expensive or exhibit undesirable properties. At the same time they open new possibilities for different applications.

Purpose of this thesis is to research the usability of polyolefin dispersion and ionic liquid mixture in manufacturing of electro conductive polymers and antistatic coatings. These mixtures could lower the required amount of ionic liquids, and also enable manufacture of products that are electro conductive only on specific range. Electro conductive polymers that are in form of liquid dispersions allow use of various printing techniques in manufacturing of electric components.

This thesis is divided in theoretical and practical parts. In theoretical section polymer conductivity, properties and structure of ionic liquids are being discussed. Also adhesion and surface pre-treatment methods are being examined. Finally functionality of materials being used is inspected.

In practical section the manufacturing of test samples and their electro conductivity and adhesion are being inspected. Finally the results are being analyzed and their significance are discussed.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Materiaalitekniikan laitoksen Muovi- ja elastomeeritekniikan tutkimusryhmälle. Työ on jatkotutkimusta aikaisemmalle Flex-Sens projektille, joka oli Tekesin rahoittama tutkimus.

Työn tarkastajina toimi professori Jyrki Vuorinen, jota haluaisin kiittää lupautumisesta tarkastaa työni professori Pentti Järvelän siirryttyä eläkkeelle. Suuri kiitos kuuluu Ilari Jönkkärille, jonka neuvot ja tuki olivat tärkeitä työn valmiiksi saamiseksi.

Kiitokset kuuluvat myös professori Pentti Järvelälle, joka oli kiinnostunut tutkimuksen jatkamisesta ja antoi minulle mahdollisuuden tehdä tämän työn. Lisäksi kiitokset kuuluvat Anna-Mari Niemelle ja Maiju Hyytiäiselle, jotka olivat osana Flex-Sens projektia ja jotka olivat alussa auttamassa työn suunnittelussa. Työssä käytettävät materiaalit saatiin lahjoituksena, joten tästä kiitokset kuuluvat DOW:ille.

Viimeiseksi haluan kiittää vaimoani Myrene Duerto-Kivelää hänen tuestaan ja kärsivällisyydestään opintojeni ja tämän työn kohdalla, sekä joka päivässä elämässä.

Vantaalla 21.05.2017

SISÄLLYS

1	Johdanto.....	1
2	Sähkönjohtaminen.....	2
2.1	Elektronijohtavuus.....	2
2.2	Ionijohtavuus.....	3
2.3	Johtavuus ja resistanssi.....	4
3	Sähköä johtavat polymeerit	7
3.1	Sähkönjohtavuuden saavuttaminen	7
3.1.1	Sisäisesti sähköä johtavat muovit	7
3.1.2	Sähköä johtavat täyteaineet.....	9
3.1.3	Antistaattiset täyteaineet	11
3.1.4	Pinnoitteet	12
3.1.5	Sisäisesti varausta purkavat polymeerit	13
3.2	Pinnoittaminen	14
3.3	Ominaisuudet	14
3.3.1	Fyysiset ja kemialliset ominaisuudet	14
3.3.2	Sähkönjohtavuus.....	15
3.3.3	Optiset ominaisuudet	15
3.4	Käyttökohteita	16
4	Ioniset nesteet	17
4.1	Ionisten nesteiden sukupolvet	17
4.2	Ionisten nesteiden ominaisuuksia	18
4.3	Ionisten nesteiden rakenne	19
4.3.1	Kationit	19
4.3.2	Anionit	19
5	Adheesio	20
5.1	Mekaaniset voimat adheesiossa	20
5.1.1	Vetokoe	21
5.1.2	Leikkausvoimat	22
5.1.3	Halkaisuvoimat.....	23
5.1.4	Kuorintavoimat.....	24
5.2	Pintakäsittely menetelmiä	24
5.2.1	Koronapurkauskäsittely	24
5.2.2	Liekkikäsittely	25
5.2.3	Kemialliset esikäsittelyt	26
6	Käytettävät materiaalit	27
6.1	Polyeteeni.....	27
6.2	Polypropeeni	28
6.3	Hypod™ polyolefiini dispersiot.....	28
6.4	Sähköä johtavat seosaineet	29
6.4.1	Reline	29

6.4.2	Oxaline.....	30
6.4.3	Glyceline	30
6.4.4	PEDOT:PSS	30
7	Testikappaleiden valmistus.....	32
7.1	Koronakäsittely	32
7.2	Liekkikäsittely.....	33
7.3	Silaanipohjaiset kytkentäaineet.....	34
7.4	Kalvon sentrifugipinnoitus.....	34
7.5	Telapinnoitus.....	35
7.6	Kalvojen uunittaminen	36
8	Mittaukset	38
8.1	Pintaresistanssi	38
8.1.1	Reline	39
8.1.2	Glyceline	40
8.1.3	PEDOT:PSS	41
8.2	Hilaristikkokoe.....	41
9	Lopputulokset	43
10	Lähteet.....	44

TERMIT JA LYHENTEET

FYSIIKAN SUUREET

Ω	Ohmi, resistanssin yksikkö
Ωm	Ohmimetri, ominaisvastuksen yksikkö
$1/\Omega\text{m}$	Ominaisjohtavuuden yksikkö
A	Ampeeri, virran yksikkö
S	Siemens, johtavuuden yksikkö
V	Voltti, jännitteen yksikkö

ρ	Ominaisvastus
σ	Ominaisjohtavuus
C	Kapasitanssi
G	Konduktanssi, johtavuus
I	Virta
R	Resistanssi
T	Varauksen purkuaika
U	Jännite

TERMIT

Anioni	Negatiivisesti varautunut ioni
Dispersio	Toisiinsa liukenemattomien aineiden seos
Douppaus	Polymeerin käsittely, joka parantaa sähkönjohtavuutta
Ioninen neste	Huoneenlämmössä nestemäinen suola
Katalyytti	Reaktiota kiihdyttävä aine
Kationi	Positiivisesti varautunut ioni
Komposiitti	Kahden tai useamman toisiinsa sulautumattoman materiaalin yhdistelmä
Kopolymeeri	Useamman eri monomeerin muodostama polymeeri
Matriisi	Komposiitti materiaali, johon toiset sijoittuvat ja sitoutuvat
Perkolaatio	Täyteaineiden verkostoituminen
Stoikiometria	Aineiden suhde

LYHENTEET

DSC	Differential Scanning Calorimeter – Mittaustekniikka jossa verrataan kahden materiaalin sitomaa ja vapauttamaa lämpö määrää
EMI	Electro-Magnetic Interference – Elektromagneettisen häiriön esto
ESD	Electro Static Discharge - Staattisen sähkön purkaminen

ICP	Intrinsically Conductive Polymers – Sisäisesti johtavat polymeerit, jotka luonnostaan johtavat sähköä rakenteensa ansiosta
IDP	Inherently Dissipative Polymers – Sisäisesti varausta purkavat polymeerit, jotka sekoitetaan kopolymeereinä toisten polymeerien joukkoon ja jotka muodostavat perkolaation avulla varauksia purkavan rakenteen
AINEET	
[EMIM][TFSI]	1-etyyli-3-metyyli-imidatsolium bis(trifluorometyylisulfonyyli) imidi
Glyceline	Koliini kloridin ja glyserolin seos
Oxaline	Koliini kloridin ja oksaalihapon seos
PE	Polyeteeni
PE-LD	Matalan tiheyden polyeteeni
PE-HD	Korkean tiheyden polyeteeni
PEDOT:PSS	Poly(3,4-etyleenidioksidiofeeni):n ja polystyreenisulfonaatin seos
PEO	Polyeteeni oksidi
PP	Polypropeeni
Reline	Koliini kloridin ja urean seos

1 JOHDANTO

Muovit ovat yleensä eristeitä, eli sähköä johtamattomia. Kuitenkin tämä ominaisuus ei ole aina toivottavaa materiaalilta ja joissain tapauksissa muovi saattaa olla muilta materiaaliominaisuuksiltaan erinomainen materiaali, mutta sen eristävyys tuottaa ongelmia sen käyttämiseen sovelluksessa. Tämä ei kuitenkaan aina ole este sillä on olemassa luonnostaan sähköä johtavia polymeerejä, eli sisäisesti johtavia polymeerejä, sekä muoveja voidaan muokata sähköä johtaviksi.

Sisäisesti sähköä johtaville polymeereille on ominaista konjugoituneet kaksoisidokset, jotka mahdollistavat π -elektronin delokalisaation ja liikkumisen, joka aikaansaa sähkönjohtumisen. Tätä voidaan parantaa vielä lisäksi douppauksella, jossa hapetetaan tai pelkistetään tuotetta, jolloin elektroneja vapautuu ja sähkön johtavuus paranee. Sähkön johtavuutta parantavat lisäaineet voidaan jakaa antistaattisiin aineisiin, pinnoitteisiin ja sähköä johtaviin täyteaineisiin.

Antistaattiset aineet ovat tyypillisesti hygroskooppisia aineita jotka keräävät ilmankosteudesta vesikerroksen. Tämä kosteuskerros purkaa sähkövarauksia tuotteen pinnan kautta. Pinnoitteilla tehdään puolestaan tuotteen pinnalle kerros jostain sähköä hyvin johtavasta materiaalista, jolloin vaikutus on vastaava. Todelliseen sähkön johtavuuteen päästään yleensä sähköä johtavilla täyteaineilla, jotka muodostavat sähköä johtavan verkoston muovin sisälle. Tällaisen verkoston muodostumiseen täyteainepitoisuudella ja täyteaineen distribuutiolla, joista molemmat vaikuttavat suoraan sähköä johtavien reittien muodostumisen todennäköisyyteen.

Sähköä johtavilla muoveilla on sovelluksia elektromagneettisen häiriön estossa, pölyn ja kipinän ehkäisyssä, sekä johteina elektroniikka tuotteissa. Varsinkin sähkövarausten purkaminen on erittäin tärkeä osa-alue elektroniikka teollisuuden pakkausmateriaaleissa ja työvaatteissa. Tämä johtuu siitä että hyvin pienet sähköpurkaukset saattavat tuhota herkkiä elektronisia komponentteja.

2 SÄHKÖNJOHTAMINEN

Sähkövirta on yksi luonnonilmiöistä, joka muodostuu sähkökentässä liikkuvista varauksen kuljettajista. Varauksen kulkeutuminen voi syntyä esimerkiksi kemiallisen reaktion, lämmityksen tai sähkömagneettisen induktion seurauksena. Sähkövirran voimakkuus tarkoittaa varausten liikkeen nopeutta tiettyä pinta-alaa kohti. Varauksenkuljettajina voivat toimia negatiivisesti varautuneet elektronit, jolloin puhutaan elektronijohtavuudesta, tai ionit, jolloin puhutaan ionijohtavuudesta. (1)

Sähkövirralla tarkoitetaan varausten liikettä johteessa, joka tapahtuu ulkoisen voiman vaikutuksesta. Tämän virran suunnaksi on määritetty positiivisten varausten liikesuunta. Kun varauksen kuljettajina toimivat negatiivisesti varautuneet elektronit, on virran suunta vastakkainen varauksen liikesuuntaan nähden. Virran suuruuden (I) määritelmä on varausten (Q) liike aikayksikköä (t) kohden, eli

$$I = \frac{Q}{t} \quad (1; 2)$$

Sähkö virran yksikkö on ampeeri ja koska se on perussuure, on sen suuruus jouduttu määrittämään fysikaalisesti SI järjestelmässä. Määritelmän mukaan kahden metrin toisistaan olevan samansuuntaisen johtimen välille syntyy 2×10^{-7} N voima jokaista metriä kohden, kun niiden lävitse johdetaan 1 A suuruinen virta. Jos virrat ovat samansuuntaiset, on tämä voima vetovoimaa, ja jos virrat ovat erisuuntaiset, niin johtimet hylkivät toisiaan. (3)

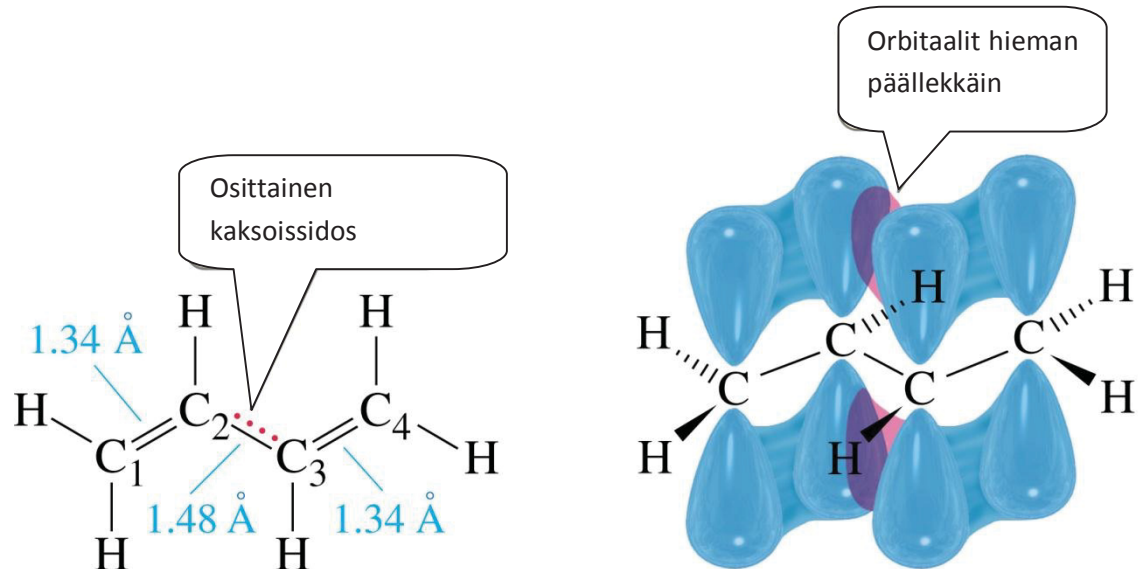
2.1 Elektronijohtavuus

Elektronijohtavuudessa elektronit tai niiden synnyttämät aukot siirtävät varausta eteenpäin. Johtavuuteen vaikuttaa merkittävästi vapaiden varauksenkuljettajien määrä. Varauksenkuljettajien määrää voidaan lisätä hapettamalla tai pelkistämällä, eli lisäämällä tai poistamalla elektroneja. (1; 4)

Metallien mikrorakenne määrittää elektronien jakautumisen eri atomien kuorille, eli kuinka monta elektronia jää vapaiksi kuljettamaan varausta. Jokainen metalliatomi luovuttaa tyypillisesti vähintään yhden elektronin varauksenkuljettajaksi yhteiseen elektronipilveen. (1)

Sisäisesti sähköä johtavien muovien kohdalla elektronipilvi muodostuu konjugoituneiden kaksoissidosten avulla (Kuva 2.1). Konjugoituneissa kaksoissidoksissa vuorottelee perätysten yksöis- ja kaksoissidoksia, eli δ - ja π -sidoksia. Tällöin p-orbitaalit ovat tarpeeksi lähellä toisiaan muodostaakseen pilven, jossa π -elektroni pääsee delokalisoitumaan ja liikkumaan vapaasti. Konjugoituneet

ketjut eivät kuitenkaan tarjoa yhtä hyvää sähkönjohtavuutta kuin metallit, koska varauksen tulee siirtyä ketjulta toiselle "hyppäämällä", eli tunnelloitumalla. Sähköä johtavia muoveja käsitellään tarkemmin kolmannessa kappaleessa. (1; 5)



Kuva 2.1. 1,3-Butadienin konjugoituneet kaksoissidokset ja orbitaalien yhtyminen (6)

Elektronijohtamiseen vaikuttaa vapaiden elektronien määrä ja niiden liikkeelle saamiseen tarvittava irrotusenergia. Ulkoiset energiat, kuten lämpö ja säteily, saavat elektronit irtomaan atomeista. Tämän vuoksi lämpimät elektronijohtimet johtavat sähköä paremmin kuin kylmät. (1; 4)

2.2 Ionijohtavuus

Ionijohtavuus on ionien liikkumista sähkökentän vaikutuksesta. Ionit ovat sähköisesti varautuneita molekyylejä tai atomeja, jotka ovat joko vastaanottaneet elektronin tai luovuttaneet sen. Elektronien luovuttaminen saa aineen varautumaan positiivisesti, jolloin ainetta kutsutaan kationiksi. Elektronin vastaan ottaminen puolestaan saa aineen varautumaan negatiivisesti, jolloin ainetta kutsutaan anioniksi. Kationit ovat pääsääntöisesti metalleja ja anionit epämetalleja. Kappaleen epäjärjestäytyneisyys, ja sen seurauksena lämpötila, vaikuttavat ionijohtavuuteen vähentämällä ionijohtavuuden aikaansaamiseen ja ionien liikuttamiseen tarvittavaa energiaa. (4; 7)

Ioniset aineet muodostuvat pääsääntöisesti anionien ja kationien seoksesta. Kiinteässä olomuodossa ne muodostavat säännöllisen kidehilan, joka pysyy kasassa elektrostaattisen voiman avulla. Rakenteessa anionit ovat yleensä suurikokoisia, joiden väliin jääviin aukkoihin pienempikokoiset kationit jäävät. Tämä muodostaa tiivispakkausrakenteen, joita on tyypillisesti kolmea eri rakennetta sen väliin jäävien kolojen perusteella; trigonaalisia, tetrahedraalisia ja oktahedraalisia. Tämä tiivispakkausrakenne muodostaa mahdollisimman suuren elektrostaattisen voiman, sekä mahdollisimman pienen ionienvälisen hylkimisvoiman. Kiinteän ionisen aineen stoikiometria määräytyy ionien varausten perusteella, jolloin ioniset aineet ovat

ulkoiselta varaukseltaan neutraaleja. Ioniset aineet itsessään voivat johtaa joko elektronijohtavuuden tai ionijohtavuuden vaikutuksesta, riippuen aineesta sekä sen puhtaudesta ja lämpötilasta. (4)

Ioniset nesteet ovat ionisia aineita, jotka ovat nesteitä huoneenlämmössä, toisinkuin tyypilliset kiinteät ioniset aineet joilla on erittäin korkeat sulamispisteet. Alhainen sulamispiste johtuu alhaisesta pintaenergiasta, joka on tyypillisesti seurausta pienten kationien ja suurten anionien välisestä epäsymmetriasta. Kationeilla ja anioneilla on omat funktionsa nesteessä ja niiden valinnalla nesteen ominaisuuksia voidaan muokata; kationit yleensä vaikuttavat ionisen nesteen fyysisiin ominaisuuksiin ja stabiilisuuteen, ja anionit vaikuttavat kemiallisiin ja funktionaalisiin ominaisuuksiin. (4)

Ioniset aineet liukenevat hyvin polaarisiin nesteisiin, joissa molekyylien varaukset pääsevät irrottamaan anionit ja kationit toisistaan. Nesteeseen liuenneina ionit parantavat nesteen sähkönjohtavuutta ionijohtamisen kautta. Ilman ioneja vesi olisi heikko johde, mutta liunneet ioniset aineet mahdollistavat ionijohtumisen. (1)

2.3 Johtavuus ja resistanssi

Sähkönjohtamiskyky vaihtelee materiaalien välillä. Resistanssi kuvaa johteen kykyä vastustaa sähkövirtaa ja siihen vaikuttavat johtimen mitat ja lämpötila. Sen yksikkö on ohmi, jonka tunnus on Ω . Resistanssi voidaan esittää kaavan 1, eli Ohmin lain, mukaisesti,

$$R = \frac{U}{I}, \quad (1)$$

jossa R on resistanssi, U on jännite ja I on virta. (1)

Konduktanssi on resistanssin käänteisluku, joka kuvaa sähkönjohtavuutta. Se voidaan esittää kaavan 2 mukaisesti,

$$G = \frac{1}{R}, \quad (2)$$

jossa G on konduktanssi ja R on resistanssi. Konduktanssin yksikkö on siemens, jonka tunnus on S, eli $1/\Omega$. (4; 1)

Resistiivisyys, eli ominaisvastus, ilmaisee kuinka paljon kuinka suuri resistanssi syntyy määrätyn kokoisessa kappaleessa kyseistä ainetta. Kappaleen resistiivisyys on sen resistanssin ja pituuden suhde sen poikkipinta-alaan. Tämä voidaan esittää kaavan 3 mukaisesti,

$$\rho = \frac{Rl}{A}, \quad (3)$$

jossa ρ on kappaleen resistiivisyys, R on resistanssi, l on kappaleen pituus ja A on kappaleen poikkipinta-ala. Resistiivisyyden yksikkö on ohmimetri, eli Ωm . (4; 1)

Sähkönjohtavuus, eli konduktiivisuus, kuvastaa aineen sähkövirran johtamiskykyä. Muoveilla konduktiivisuus on yleensä alhainen. Tätä voidaan kuitenkin nostaa muovin ominaisuuksia muuttamalla. Kosteus sekä epäpuhtaudet vaikuttavat johtavuuteen aineen ominaisuuksien lisäksi. Konduktiivisuus voidaan esittää kaavan 4 mukaisesti,

$$\sigma = \frac{1}{\rho}, \quad (4)$$

jossa σ on konduktanssi ja ρ on kappaleen ominaisvastus eli resistiivisyys.

Konduktiivisuuden perusyksikkö on $1/\Omega\text{m}$, joka voidaan myös ilmoittaa muodossa S/m , eli siemensia/metri. Materiaaleille nämä ovat yleensä ilmoitettu muodossa $1/\Omega\text{m}$ tai $1/\text{Scm}$. (8; 4; 1)

Kappaleen pintaresistanssilla (R_s) tarkoitetaan jännitteen suhdetta virtaan, kun elektrodit ovat samalla puolella kappaletta tietyllä etäisyydellä ja tietynlaisessa muodostelmassa. Tällöin pintavastus voidaan ilmaista kaavan 5 mukaan,

$$R_s = \frac{U}{I_s}, \quad (5)$$

jossa U on jännite ja I_s on virta kappaleen pinnan yli. (9)

Kappaleen pintaresistiivisyyttä (ρ_s), eli neliöresistiivisyyttä, käytetään usein määrittämään sähköä johtavien musteiden ja ESD materiaalien johtavuutta. Pintaresistiivisyyteen vaikuttaa voimakkaasti pinnan epäpuhtaudet ja kosteus, jotka lisäävät johtavuutta. Tämän vuoksi pintaresistiivisyys on yleensä alhaisempi kuin ominaisvastus. Yksi yleinen tapa on mitata suorakulmisen kappaleen resistiivisyys, R , ja jakaa se tasolla olevien tasasivuisten neliöiden määrällä, joka saadaan jakamalla suorakulmion pituus sen leveydellä. Täten saadaan resistiivisyys ilmaistuna ohmeina neliöllä (Ω/\square). Neliöresistiivisyys voidaan siis laskea kaavan 6 mukaan,

$$\rho_s = \frac{R}{\left(\frac{L}{W}\right)}, \quad (6)$$

jossa ρ_s on pintaresistiivisyys, R on tason resistanssi, L on suorakulmion pituus ja W on suorakulmion leveys. Kappaleilla, joilla on korkea pintaresistiivisyys, ovat herkempiä latautumaan staattisella sähköllä. (8; 4; 9; 10; 1)

Kappaleen pinnalla tapahtuva johtuminen yleensä tapahtuu ionijohtumisena pinnassa olevia kanavia pitkin. Tätä yleensä mitataan vastusmittarilla, jonka toiminta perustuu siihen, että materiaalilla varauksen purkautumiseen kuluva aika on kappaleen pintaresistanssi kerrottuna sen kapasitanssilla. (4)

Staattisella sähköllä varautunut kappale on sähköisessä epätasapainotilassa, eli se on varautunut joko positiivisesti tai negatiivisesti. Tämä tapahtuu kun ioneja tai elektroneja on siirtynyt kappaleesta toiseen, eli kontaktivarausumisen tai johtumisen kautta tai ilmassa olevien ionien välityksellä. Vaihtoehtoisesti staattinen sähkö voi johtua sähköstaattisesta induktiovarausumisesta. (4)

Dielektrisyysvakio on puolestaan materiaalin eritevakio, joka kuvaa eristeiden, kuten muovien, polarisoitumiskykyä sähkökentässä. Polarisoitumisessa materiaalissa ovat sähköiset dipolit, jotka voivat olla pysyviä tai hetkellisiä, orientoituvat ympäröivän sähkökenttään suuntaisesti. Koska materiaalin sisäiset voimat vastustavat orientoitumista, muodostuu sähkökentän muutoksen ja polarisoitumisen väliin jää vaihekulma, eli ne eivät tapahdu samanaikaisesti. Tämä aiheuttaa lisäksi myös materiaalin lämpenemistä. Mitä suurempi dielektrisyysvakio on, sitä herkemmin materiaali polarisoituu ja sitä heikompi eriste on kyseessä. Polymeerien rakenne jakaa

polymeerit polaarisiin tai poolittomiin, joka määräytyy molekyylien elektronegatiivisuuden perusteella. Rakenteeltaan symmetriset polymeerit ovat poolittomia ja epäsymmetriset ovat puolestaan usein polaarisia. Tyhjiön dielektrisyysvakio on 1, poolittomilla polymeereillä dielektrisyysvakioon 2-3 ja polaarilla polymeereillä se on välillä 3-9. (4)

Johtumiskyvyn mukaan materiaalit voidaan jakaa kolmeen luokkaan; johteet, puolijohteet ja eristeet. Johteet johtavat hyvin sähköä ja johtuminen tapahtuu pääsääntöisesti vapaiden elektronien vaikutuksesta. Johteiden resistiivisyys on $10^2 \Omega\text{cm}$ tai alle. Puolijohteissa sähkönjohtuminen tapahtuu joko vapaiden elektronien tai ionien avulla, sekä polymeerien tapauksessa, rakenteessa olevien elektroniaukkojen avulla. Elektroniaukot ovat positiivisesti varautuneita kohtia ketjussa, joista puuttuu elektroni. Viereinen elektroni siirtyy täyttämään aukkoa, mikä aiheuttaa varauksen siirtymisen ja näin sähkövirran. Eristeissä sähkönjohtumista ei pääsääntöisesti tapahdu ilman erittäin korkeaa jännitettä, koska ne eivät sisällä vapaita varauksenkuljettajia. Eristeillä resistiivisyys on $10^{10} \Omega\text{cm}$ tai enemmän. Johtavuuden eri alueet ovat esitettynä taulukossa 2.1, jossa näkyy sekä johtavuus, resistanssi että pintaresistanssi. (1; 4; 11)

Taulukko 2.1 Johtavuuden osa-alueet (4)

	Johtavuus (S/cm)	Resistiivisyys (Ωcm)	Pintaresistanssi (Ωcm)
Johde	$> 10^5$	$< 10^2$	$< 10^4$
Puolijohde	10^{-10} - 10^5	10^2 - 10^{10}	10^4 - 10^{12}
Eriste	10^{-20} - 10^{-10}	$> 10^{10}$	$> 10^{12}$

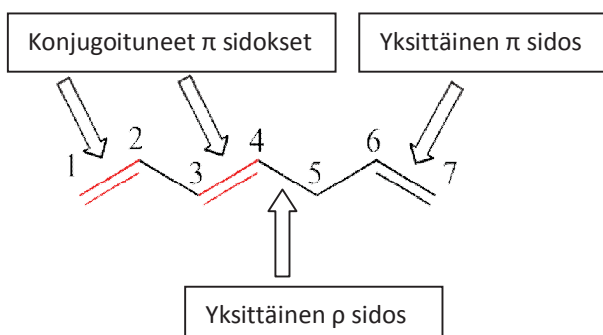
3 SÄHKÖÄ JOHTAVAT POLYMEERIT

Käsiteltäessä sähköä johtavien muovien rakennetta on hyvä jakaa käsittely erilaisten toimintaperiaatteiden mukaan. Eri tavat, joilla saadaan sähkön johtavuus aikaan, ovat moninaiset. Esimerkiksi sähkömagneettinen induktio, lämmitys, tai nestemäisten aineiden ollessa kyseessä, kemialliset reaktiot voivat muodostaa sähkövirran. Sähkövirta voidaan jakaa varauksenkuljettajien mukaan elektronijohtavuuteen ja ionijohtavuuteen. Elektronijohtavuudessa varauksenkuljettajat ovat elektroneja ja ionijohtavuudessa varautuneet atomit tai molekyylit.

3.1 Sähköjohtavuuden saavuttaminen

3.1.1 Sisäisesti sähköä johtavat muovit

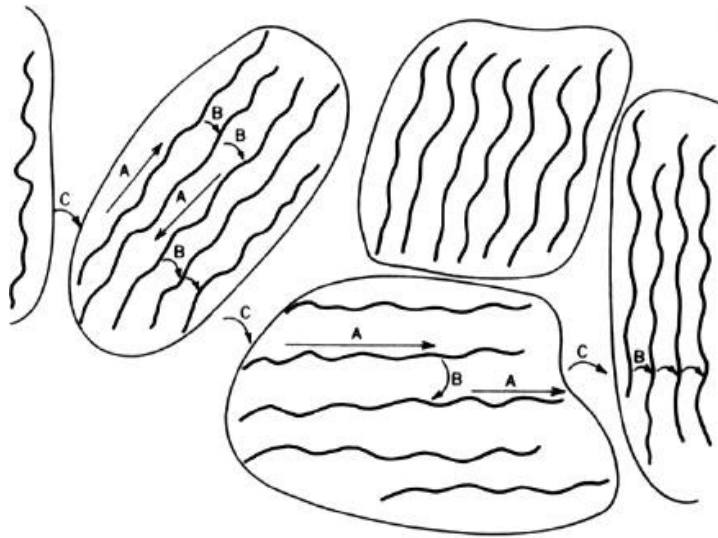
ICP polymeerit ovat polymeerejä joidenka rakenteessa on konjugoituneita kaksoissidoksia, eli hiili ketjussa vuorottelevat yksöis- ja kaksoissidokset, toisin sanoen δ - ja π - sidoksia (kuva 2.1). Nämä sidokset mahdollistavat π -elektronin delokalisoitumisen ja liikkumisen p-orbitaalien muodostamassa pilvessä. Jotta p-orbitaalit olisivat tarpeeksi lähellä toisiaan, on kaksois- ja yksöissidosten vuoroteltava, eli mikäli välissä on kaksi peräkkäistä kaksois- tai yksöissidosta, niin syntyy aukko josta elektroni ei pääse vapaasti kulkemaan ja sähköjohtavuus heikkenee. Tämän vuoksi pitkät konjugoituneet ketjut ovat erinomaisia sähköjohteita verrattuna lyhyempiin. (12; 13)



Kuva 2.1. Konjugoituneiden kaksoissidosten ketju. (Muokattu) (14)

Sisäisesti johtavat polymeerien sähköjohtavuus on rajoittunut molekyyileissä oleviin konjugoituneisiin kaksoissidoksiin. Jotta sähköjohtavuus olisi riittävän hyvä, on tällaisten ryhmien oltava riittävän lähellä toisiaan, koska elektronien on hypättävä

tällaisesta ryhmästä toiseen (kuva 2.2). Tämän vuoksi on molekyylien oltava tiiviisti pakattuna järjestelmällisissä riveissä. (5)



Kuva 2.2. Elektronin siirtyminen ketjujen välillä (5; 15)

Pelkät konjugoituneet kaksoissidokset eivät välttämättä riitä tarjoamaan riittävän hyvää sähköjohtavuutta. Tällöin sisäisesti johtavaa polymeeriä voidaan doupata, eli hapettaa (**p-tyyppi**) tai pelkistää (**n-tyyppi**), sähköjohtavuuden parantamiseksi. Tämän seurauksena vapautuu elektroneja, jotka pääsevät liikkumaan vapaammin ketjua pitkin. (5; 16; 17)

Douppauksessa konjugoitunutta kaksoissidosketjua joko hapetetaan elektronin vastaanottajan tai pelkistetään elektronin luovuttajan avulla, jolloin polymeeristä muodostuu suola, jossa sähkön johtuminen tapahtuu konjugoituneiden kaksoissidosten avulla. Douppattu polymeeriketju muuttuu positiivisesti tai negatiivisesti varatuksi ja douppausaine muodostaa vastakkaismerkkisen ionin. (13; 5)

Douppauksen voi purkaa ja uudelleen synnyttää elektroni potentiaalilla. Tällöin varauksen vastakkaisionit siirtyvät pois tai takaisin ketjuun, jolloin polymeeri saadaan vaihtamaan sähköominaisuuttaan johteesta eristeeksi, ja toisinpäin. (13)

Voimakkaasti hapetettaessa douputuista polymeereistä muodostuneet kationi radikaalit muodostavat pareja, joita kutsutaan solitoneiksi. Nämä ryhmät auttavat varauksen liikkumista ketjuissa, sekä sen siirtymistä ketjusta toiseen. (5)

Konjugoituneiden kaksoissidosten valmistaminen vaatii tarkkaan kontrolloitua monomeerien sitoutumista. Tämä voidaan tehdä kaksois- tai kolmoissidoksen omaavista monomeereistä, mutta lopputuloksena on tyypillisesti haaroittunut ja ristosilloittunut rakenne, joka ei ole helposti liukeneva. Kahden funktionaalisen ryhmän sisältäviä monomeerejä voidaan liittää toisiinsa paljon hallitummin, mutta ongelmaksi muodostuu yleensä polymeerin puhdistus ja synteesin reaktionopeudet. Vastaavan laisesti rengasrakenteita voidaan katkaista ja liittää konjugoituneiksi ketjuiksi. Lisäksi ryhmiä voidaan muodostaa polysyklisiä hiilivetyjä, joissa sivuketjut muutetaan rengasrakenteeksi tyypillisesti pyrolyysin avulla. (13)

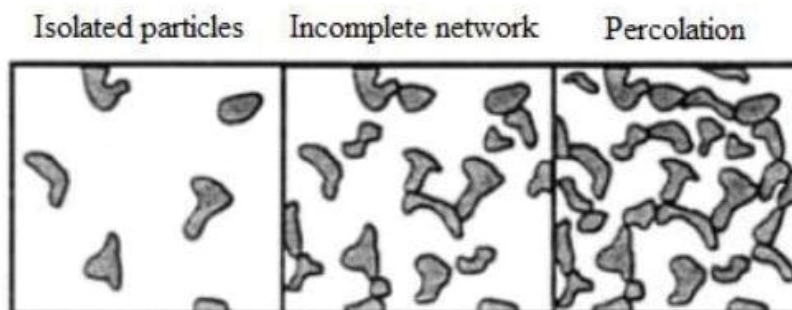
Merkittäviä ICP muoveja ovat polyasetyleeni, joka esiintyy useissa isometrisissä muodoissa, polypyroli ja polyanilliini. Polyasetyleeniä voidaan valmistaa useammalla tekniikalla, käyttäen erilaisia katalyyttejä ja lämpötiloja, mutta ne saavat aikaan erilaiset mekaaniset ja sähkönjohto ominaisuudet, mutta käyttämällä yli sadassa asteessa vanhennettua orientoitua $\text{AlEt}_3/\text{Ti}(\text{OBu})_4$:ta, on raportoitu saavutetun yli 10^5 S/cm sähkön johtavuus verrattuna kuparin sähkön johtavuuteen, joka on $5.96 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$. Polypyroliinia voidaan puolestaan valmistaa hapettamalla pyroliinia tai elektrokemiallisella polymerisaatiolla. Polyanilliinin, toiselta nimeltään anilliini mustan, polymerisaatio on huomattavan yksinkertaista hapettamalla sitä vaihtoehtoisessa pH pitoisuudessa, joka vaikuttaa saantoon ja sivutuotteisiin. Polyanilliinin haittapuolena on bentseenin muodostus, jota voidaan välttää käyttämällä Honzl-synteesiä, jossa ei käytetä anilliinia lähtömonomeerina. (13; 18)

Douppaus voidaan puolestaan suorittaa hapettamalla tai pelkistämällä. Tämä voidaan tehdä kemiallisesti, elektrokemiallisesti, ionien lisäämisellä tai fotokemiallisesti. (4; 17)

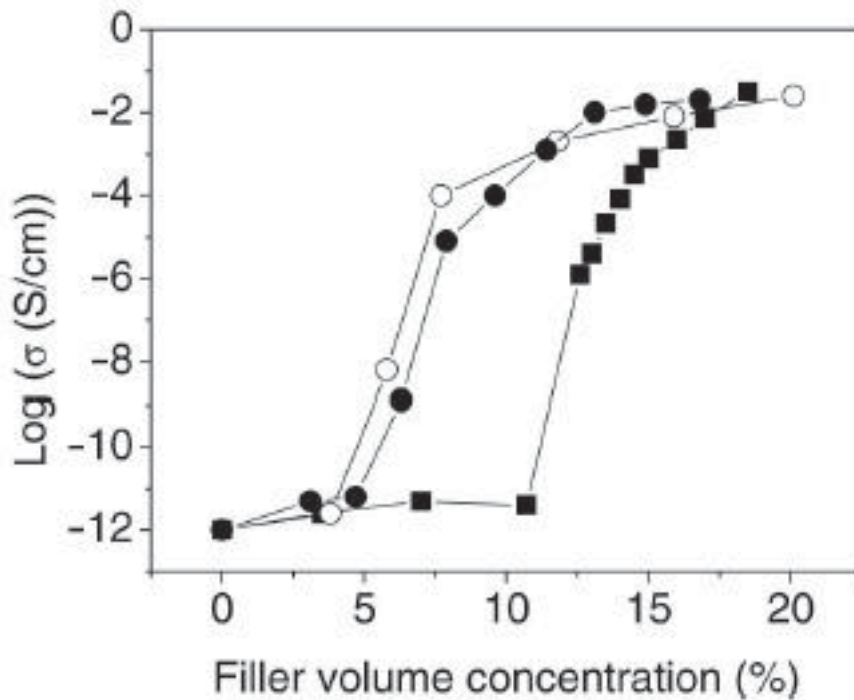
3.1.2 Sähköä johtavat täyteaineet

Polymeerien sähkön johtavuutta voidaan parantaa käyttämällä täyteaineita jotka itsestään johtavat sähköä. Tällaiset täyteaineet voivat toimia sähkönjohtamisen edistämisen lisäksi lujitteina, kuten erilaiset kuidut. Mahdollisia sähköä johtavia täyteaineita ovat metallikuidut ja –hiutaleet, nokimusta, sähköä johtavat kuidut, kuten hiilikuidut ja metallipäälysteiset lasikuidut, sekä hiilinanoputket. (19; 20)

Sähköä johtavien täyteaineiden toimivuuden kannalta on merkittävää täyteaine verkostojen muodostuminen. Tähän vaikuttaa kaksi asiaa; täyteaineen määrä perkolaation kautta, sekä sekoituksen leikkausvoimat dispersion kautta. Molemmat tekijät vaikuttavat todennäköisyyteen että täyteaineet jäävät riittävän lähelle toisiaan muodostaakseen verkoston (kuva 2.3). (Rupprecht, 1999) Täyteaineita lisätessä niillä on kriittinen tilavuus, jossa resistanssi romahtaa (kuva 2.4). (4; 16)



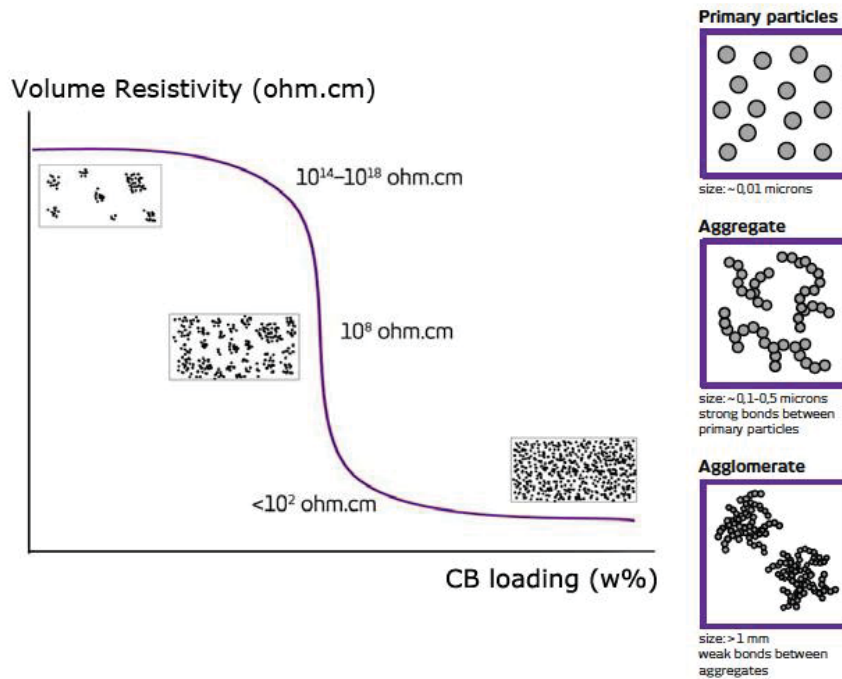
Kuva 2.3. Sähköä johtavan verkoston muodostuminen täyteaineen lisääntyessä (21).



Kuva 2.4. Sähkön johtavuuden lisääntyminen täyteainetta lisättäessä; ○ nokimusta, ● synteettinen grafiitti ja ■ aktivoitu hiili (22).

Täyteaineita valittaessa on huolehdittava, ettei se lisää tuotteen painoa tai hintaa liikaa, tai heikennä sen ominaisuuksia merkittävästi. Lisäksi täyteaineen tulee olla suhteellisen helposti sekoitettavissa, eikä se saa aiheuttaa vauriota käytettävissä oleville työkaluille. (20; 23)

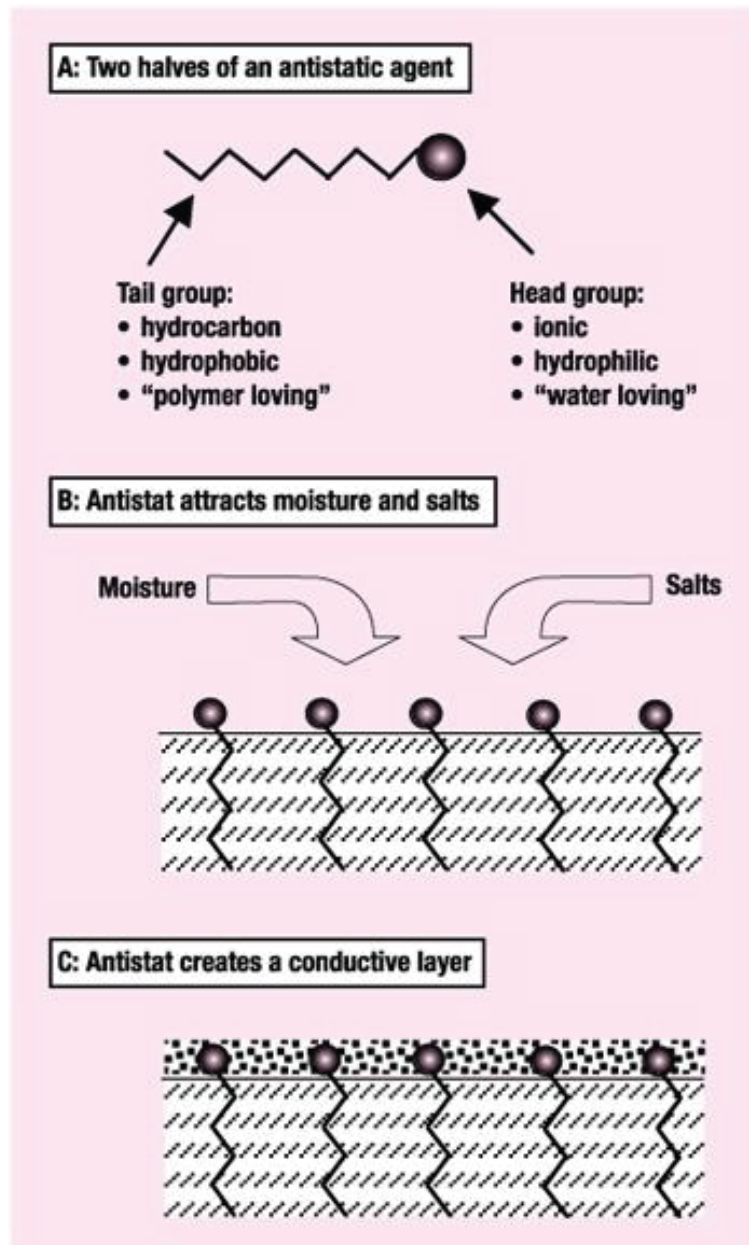
Sähköä johtavien täyteaineiden kohdalla on huomioitava niiden perkolaatio teorian mukainen määrä, joka määrää niiden kriittisen tilavuuden (kuva 3.1). Lisäksi on otettava huomioon että liian suuren leikkausnopeuden sekoituslaitteet, kuten ekstruusio ja panossekoittimet, luovat liian hyvän distribuution että verkostojen muodostuminen olisi todennäköistä. Tätä todennäköisyyttä voidaan parantaa käyttämällä kaoottista sekoitusta, jonka avulla saadaan laskettua perkolaatio kynnystä ja kriittistä tilavuutta. Yleisesti kaoottista sekoitusta on tutkittu käyttäen epäkeskoa sylinteri rakoa, joka syntyy kahden kiertyvästi pyörivän sylinterin väliin. Tämän kaltaisella sekoitus metodilla on kyetty laskemaan perkolaatio kynnykseen vaadittavaa täyteaine määrää. (16)



Kuva 3.1. Perkolaatio kynnys (24)

3.1.3 Antistaattiset täyteaineet

Polymeereistä on mahdollista tehdä staattista sähköä johtavia lisäämällä niihin migrautuvia tai pintasidonnoisia hygroskooppisia täyteaineita. Pintasidonnoiset antistaattiset aineet ruiskutetaan kappaleen pinnalle, johon ne sitoutuvat hydrofobisen ryhmän avulla. Migrautuvat aineet puolestaan vaeltavat hitaasti kappaleen pinnalle, varmistaen että tuotteella on jatkuva antistaattinen suojaus huolimatta pinnan kulumisesta. Molemmat aineet sitovat ilmankosteutta itseensä hydrofiilisen ryhmän avulla, muodostaen sähköä johtavan kerroksen tuotteen pintaan (kuva 2.5). Migrautuvat täyteaineet voidaan sekoittaa normaalisti polymeerin joukkoon, josta ne hitaasti kulkeutuvat pintaan. Ne voidaan sekoittaa joukkoon tavanomaisilla sekoitus metodeilla. (20; 25)



Kuva 2.5. Antistaattisten aineiden toiminta polymeereissä. (25)

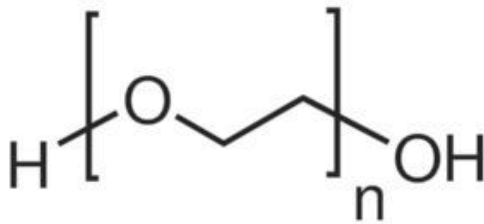
Migrautuvien antistaattisten täyteaineiden toimivuuteen vaikuttaa muovin kiteytymisaste ja ilman kosteus. Erityisesti ilmankosteus on erittäin tärkeä riittävän sähkön johtamiskyvyn varmistamiseksi molempien tyyppisten antistaattisten aineiden kohdalla. Antistaattisten aineiden on kuitenkin todettu toimivan hyvin 10 % suhteellisessa ilmankosteudessa. (25; 20; 26)

3.1.4 Pinnoitteet

Polymeeri voidaan myös pinnoittaa myös jollain sähköä johtavalla materiaalilla. Nämä voidaan tehdä esimerkiksi maalaamalla, sähköstaattisella sumutuksella, metalloinnilla tai toisella polymeerillä joka johtaa sähköä. Seurauksena on pintarakenne joka johtaa sähköä ja estää varausten muodostumista alla olevaan eristeeseen. (27; 17)

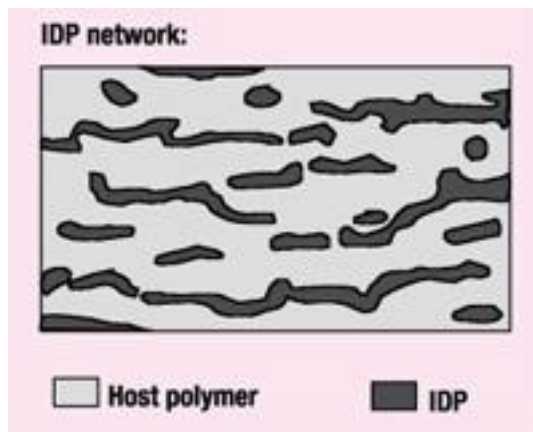
3.1.5 Sisäisesti varausta purkavat polymeerit

Sisäisesti varausta purkavat polymeerit, eli IDP:t, ovat nimen mukaan polymeerejä jotka kykenevät purkamaan staattisen sähköön luomia varauksia. Ne eroavat sisäisesti sähköä johtavista polymeereistä sillä että ne eivät johda sähköä, vaan purkavat varauksen ionisesti. Tämä perustuu IDP:den rakenteeseen, jossa on välissä polaariset ryhmät, joka vetää puoleensa ioneita ja polaarisia aineita. Tällaisesta ryhmästä esimerkkinä voi olla happi polyeteeni oksidissa (PEO) (kuva 2.6). Varauksen kulkeutuminen tapahtuu kun ionit pääsevät siirtymään tällaiselta polaarisealta ryhmältä toiselle. (25; 19)



Kuva 2.6. PEO:n rakenne (28)

IDP yleensä sekoitetaan kopolymeerinä varsinaisen polymeerin joukkoon, niin että IDP muodostaa verkoston varsinaisen polymeerin sisälle (kuva 2.7). Tällöin se ei ole riippuvainen migrautumisesta tai ilmankosteudesta, kuten useat antistaattiset täyteaineet. Tällöin ne eivät myöskään poistu polymeeristä, vaan ovat pysyvämpi varauksen purku vaihtoehto. (25)



Kuva 2.7 IDP verkosto varsinaisessa polymeerissä (Rosner, 2001).

Sisäisesti varausta purkavat polymeerit yleensä lisätään pääpolymeeriin 10-30 % pitoisuudessa. Ne voidaan sekoittaa useampiin kaupallisiin polymeereihin. IDP:tä prosessoidessa tulee kuitenkin varoa, ettei sen verkosto hajoa ekstrudoitaessa tai ruiskuvalaessa. (25)

3.2 Pinnoittaminen

Pinnoittamiseen käytettävä tekniikka riippuu käytettävästä päällysteestä. Käytettäessä sähköä johtavia maaleja tulee käytettävän pigmentin olla sähköä johtava. Maali voidaan sumuttaa tai sivellä tuotteen pintaan, tai tuote voidaan upottaa maaliin. Kyseiset tekniikat ovat edullisia tuotannossa. Vastaavasti jauhemaalit voidaan sumuttaa ja kiinnittää tuotteen pintaan sähköstaattisesti. (17)

Metallointi voidaan suorittaa metalliruiskuttamalla, jossa kappaleen pintaan ruiskutetaan hienojakoista sulatilassa olevaa metallia, jolloin saadaan kappaleelle nopeasti karkeahko ja paksu pinnoite. Sähköä johtavaa muovia käytettäessä voidaan tuote galvanoida, eli päällystää elektrolyttisesti. Tuotteen pinta tulee olla viimeistelty ennen galvanointia, koska muuten virheet saattavat korostua. (29; 30)

Metalliruiskutuksen ja galvanoinnin lisäksi tuote voidaan tyhjiömetalloida, käyttäen joko metalli höyrystystä tai sputterointia. Metallin höyrystyksen avulla saadaan ohuita kerroksia metallia tuotteen pinnalle. Tyhjiömetallointi on hyvin automatisoitu prosessi. Yleensä tyhjiömetalloinnin aikana kohteen tulee pyöriä, jotta pinnan tasaisuus varmistuu. (31)

Muovin ja metallin yhdistäminen onnistuu myös ”in mould” –tekniikoillakin, joissa muovi ruiskutetaan muottiin jossa on metallinen kappale tai metallikuituja. Kiinnittyminen tapahtuu yleensä mekaanisesti, kuten esimerkiksi muovi pursuaa metallikappaleessa olevista reistä muodostaen tapin joka pitää kappaleet yhdessä, mutta kappaleet on mahdollista kiinnittää toisiinsa käyttäen kytkentäainetta, kuten silaania. Ruiskuvaltaessa on muotin virtausolosuhteet otettava huomioon sitä suunniteltaessa, etteivät metallikappaleen sähkönjohto ominaisuudet kärsi. (32; 33; 29)

3.3 Ominaisuudet

Sähköisten muovien ominaisuudet vaihtelevat erittäin laajasti johtuen erittäin moninaisista tekniikoista ja muovilaaduista mitä voidaan käyttää tuotteiden valmistuksessa. Siksi vain osaa ominaisuuksista käsitellään tässä harjoitustyössä.

3.3.1 Fyysiset ja kemialliset ominaisuudet

Sisäisesti johtavat polymeereillä on yleensä heikot kemialliset ominaisuudet. Niiden ympäristön kestävyys on tyypillisesti heikko ja ne sekoittuvat muihin polymeereihin huonosti. Uudemmat ICP:t, kuten polyanilliini, polypyroliini ja polythiofeeni, ovat kuitenkin osoittaneet huomattavaa parannusta näissä ominaisuuksissa. (25)

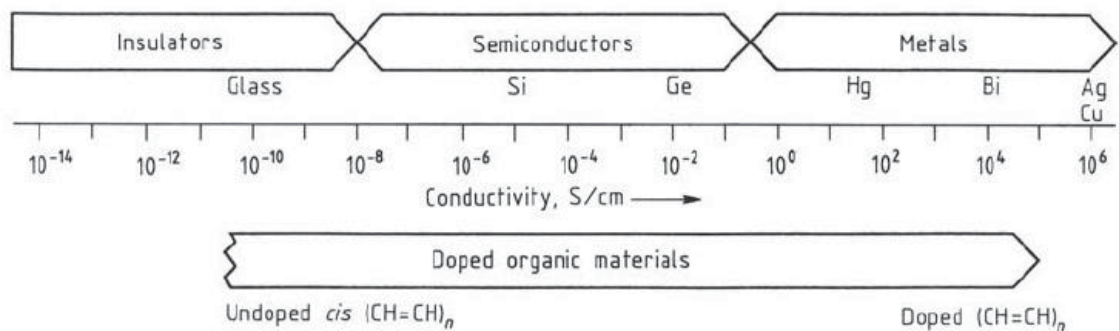
Douppaus heikentää ICP muovien mekaanisia ominaisuuksia, sekä hapen-, kosteuden- että kuumankestoa. Tästä syntyviä haittoja voidaan ehkäistä yhdistämällä niitä toisiin muoveihin, jolloin saadaan yhdistettyä paremmat mekaaniset ominaisuudet sekä sähkön johtavuus. (13; 16; 17)

Täyteaineista kuidut ovat lujittavia, ja siten parantavat polymeerin mekaanisia ominaisuuksia sen lisäksi että ne muodostavat sähköä johtavan verkoston polymeeri

matriisiin. Nokimustan kaltaiset täyteaineet puolestaan heikentävät polymeerin mekaanisia ominaisuuksia, jolloin täytyy tehdä kompromissi mekaanisten ominaisuuksien ja sähkönjohtavuuden välillä. Pintaan lisättävät antistaattiset aineet ovat toisaalta alttiita kulumiselle, jolloin sähkönjohtavuus saatetaan menettää. (25; 20; 23)

3.3.2 Sähkönjohtavuus

Paras sähkön johtavuus saavutetaan doupatulla sisäisesti sähköä johtavalla polymeerillä. Tällöin saavutetaan kupariin ja hopeaan verrattava sähkön johtavuus (kuva 4.1). Kuten kappaleessa 3.1 on mainittu, polyasetyleeni voi saavutettavaa lähes kuparin sähkönjohtavuuden, mutta tyypillisesti sähkön johtavuus jää 1 – 100 S/cm:ään. (13; 25)



Kuva 4.1. ICP:den sähkönjohtavuus verrattuna muihin materiaaleihin (13)

Kuten luvussa 2.2 on mainittu, sähköä johtavia täyteaineita käytettäessä sähkön johtavuuteen vaikuttavat sekä täyteaineiden määrä että sekoitustapa. Kun täyteaineiden määrä on riittävän suuri, verkoston muodostumiselle nousee johtavuus nopeasti. Käytettävän täyteaineen oma resistiivisyys määrittää sitä kuinka paljon resistiivisyys voi laskea. Tämä vaikuttaa siihen mihin sovelluksiin mitäkin täyteainetta voidaan käyttää. Esimerkiksi EMI sovellukseen täytyy käyttää metallihiukkasia, sillä nokimusta ei suo riittävää sähkön johtavuutta. (25)

Antistaattisten aineiden resistiivisyys on tavallisesti 10^4 to $10^{11}\Omega$, joka soveltuu lähinnä varausten purkamiseen. Samoin sisäisesti varausta purkavien polymeerien resistiivisyys on tyypillisesti 10^9 to $10^{12}\Omega$, joka ei riitä kaikista vaativimpiin sovelluksiin, mutta riittää poistamaan staattisen sähkön aiheuttamia riskejä. (25; 19)

3.3.3 Optiset ominaisuudet

Sisäisesti johtavista polymeereistä on mahdollista saada läpinäkyviä, mutta konjugoituneet ketjut aiheuttavat värjäytymistä. Lisäksi douppaus syventää tätä värjäytymistä entisestään. (12; 13; 2)

3.4 Käyttökohteita

Sähköä johtaville polymeereille on useita mahdollisia käyttökohteita, joissa voidaan käyttää hyväksi niiden etuja metalleihin nähden, kuten helppo työstettävyys, edullisuus ja keveys. Tällä hetkellä tärkeimpiin sovelluksiin kuuluu staattisen varauksen poisto elektroniikka teollisuudessa. (19)

Antistaattisia täyteaineita ja sisäisesti varausta purkavia polymeerejä sisältäviä, sekä päällystettyjä muoveja voidaan käyttää purkamaan sähköistä varausta tuotteista. Varauksen poisto tulee voida suorittaa hallitusti, koska liian hitaana se ei ole tehokasta ja liian nopeana se voi aiheuttaa muun muassa kipinöitä. (27; 19)

ESD (electro static discharge), eli staattisen sähköön purkaminen, on yksitärkeä sähköä johtavien muovien käyttökohde. Normaalin päivän toiminnat saattavat tuottaa jopa 35 000 voltin varauksen ihmiskehoon, mutta vain 30 volttia saattaa riittää tuhoamaan elektronisen komponentin. Tämän vuoksi sähköä johtavia muoveja tarvitaan elektroniikka teollisuudessa suojakoteloissa, pakkausmateriaaleissa ja työntekijöiden vaatetuksessa. (19; 34)

Staattisen sähköön purkaminen on tärkeää myös kipinäherkkien tuotteiden kohdalla. Pölyä ja palavia aineita käsiteltäessä kipinät muodostavat jopa räjähdysvaaran. Antistaattisia muoveja käytetäänkin säiliöissä joissa säilötään palavia nesteitä. Tulee kuitenkin ottaa huomioon että antistaattisia aineita ei tule käyttää elintarviketeollisuudessa. (20; 19)

Pölyn poisto ja esto ovat yksi staattisen sähköön poiston sovellusalueita. Staattinen sähkö luo liima efektin joka kerää pölyä eri pinnoille. Antistaattisia muoveja voidaan käyttää poistamaan staattista sähköä jolloin ei ole varausta, eikä pääse muodostumaan liima efektiä. Tämä sovellus onkin herättänyt jonkin verran kiinnostusta viimeaikoina. Sovelluskohteita voivat olla esimerkiksi julkiset tilat, tekstiilit ja ilmastointi kanavat. (19)

EMI (electro magnetic interference), eli elektromagneettisen häiriön esto, on yksi sähköä johtavien polymeerien käyttökohde. Elektroniset laitteet ovat alttiita sähkömagneettiselle häiriölle. Tätä voidaan ehkäistä suojaamalla laite sähköä johtavalla kotelolla. Sähköä johtavat polymeerit soveltuvat tähän hyvin juuri edullisuutensa ja keveytensä vuoksi. (17; 35)

Sisäisesti johtavien polymeerien douppauksen päälle ja pois saattamista sähköpotentiaalilla avulla voidaan hyväksikäyttää ladattavissa akuissa. Tämä vastaa lataamista ja latauksen purkua, kun douppattua ICP:tä käytetään elektrodina. (13)

Elektroluminenssin avulla voidaan luoda valoa tuottavia sovelluksia sähköä johtavista muoveista. Elektroluminenssissa sähköinen jännite virittää polymeerin, joka puolestaan purkaa varauksen tuottamalla fotonin, eli valoa. Tätä tekniikkaa käytetään LED:eissä ja sen myötä useissa teknisissä sovellutuksissa, kuten televisioissa, liikenne valoissa ja merkkitauluissa. Myös hohtavia julisteita on visioitu. (5)

4 IONISET NESTEET

Ionisilla nesteillä on nykypäivänä useita erilaisia käyttökohteita, kuten liuottimina, katalyytteinä, absorbentteina ja sähköä johtavina aineina. Ioniset nesteet ovat erinäinen joukko suoloja, jotka ovat nestemäisessä olomuodossa alle 100 °C lämpötilassa. Ionisilla nesteillä on erittäin moninaisia ominaisuuksia, joten voidaan sanoa että ryhmänä niillä on pääsääntöisesti yhdistävänä tekijänä vain ionijohtavuus. Nykyään kyetään syntetisoimaan useita erilaisia ominaisuuksia omaavia ionisia nesteitä. (36; 37; 38; 39)

4.1 Ionisten nesteiden sukupolvet

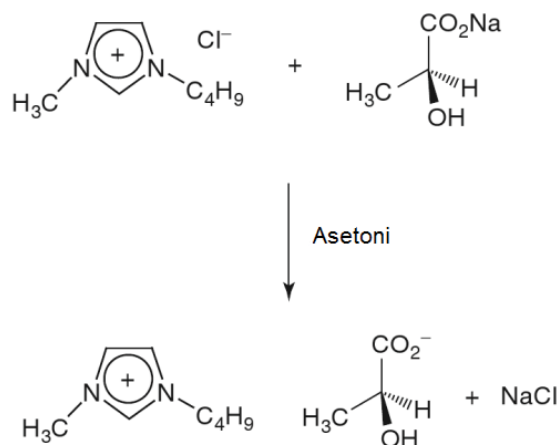
Ioniset nesteet jakautuvat kolmeen sukupolveen: haloaluminaatteihin, jotka muodostuvat AlCl_3 :n ja orgaanisen suolan seoksesta; normaaliolosuhteissa toimiviin ei-haloaluminaatteihin; tehtäväkohtaisiin ja kiraalisiin ionisiin nesteisiin. Nämä kolme sukupolvea ovat laajoja kategorioita, eivätkä ole luonnostaan poissulkevia. Lisäksi kaikki ioniset nesteet eivät sovi näihin luokkiin, kuten etyylIAMmonium nitraatti, joka keksittiin 1914, eli ennen ensimmäisen sukupolven ionisten nesteiden syntyä. (37)

Ensimmäinen maininta haloaluminaattiin perustuvista huoneen lämmössä toimivista ionisista nesteistä on vuodelta 1951, jolloin Hurley ja Wier tutkivat alumiinikloridin ja etyylipyridiniumhalidin eutektista seosta. Haloaluminaattiin perustuvat ioniset nesteitä on tutkittu laajasti liuottimina sekä Friedel-Crafts ja muiden orgaanisen kemian reaktioiden katalyytteinä. Tämän luokan ioniset nesteet ovat hygroskooppisia ja reagoivat voimakkaasti veden kanssa, joten ne tulee käsitellä ja säilyttää kuivissa olosuhteissa. (37; 40)

Toisen sukupolven ioniset nesteitä on käytetty laajasti liuottimina orgaanisessa kemiassa. Ensimmäisen maininnan niistä tekivät Wilkes ja Zaworotko vuonna 1992. Niihin kuuluvat dialkyyli-imizadoliumiin perustuva ioniset nesteet, joissa on heikosti koordinoituva anioni, kuten heksafluorofosfaatti $[\text{PF}_6]^-$ tai tetrafluoroboraatti $[\text{BF}_4]^-$. Näitä ionisia nesteitä pidettiin vakaina ilman ja veden kanssa, mutta on osoittautunut että ne saattavat tietyissä olosuhteissa muodostaa hydrolyysin kautta myrkyllistä ja syövyttävää vetyfluoridia. 1996, Bonhôte, Grätzel ja kumppanit, julkaisivat artikkelin, jossa he kuvasivat dialkyyli-imizadoliumiin ja $[\text{NTf}_2]^-$ anioniin perustuvan ionisen nesteen synteesin. Nämä toisen sukupolven ioniset nesteet ovat osoittautuneet vakaiksi ilman ja veden kanssa. (37; 41)

Kolmannen sukupolven ionisista nesteistä ensimmäinen maininta on kiraalisen anionin sisältävä-ioninen neste $[\text{BMIM}][\text{laktaatti}]$ (1-*n*-butyyli-3-metyyli-imidadazolium

L-laktaatti) keksittiin 1999, jolloin Seddon ja kumppanit valmistivat sitä natrium (S)-2-hydroksipropionaatin ja [BMIM]Cl:n välisellä asetonissa tapahtuvalla reaktiolla (Kuva 4.1). Reaktion lopuksi natriumkloridi poistettiin suodattamalla ja asetoni haihdutuksella. Kiraaliset ioniset nesteitä käytetään liuottimina, katalyytteinä asymmetrisissä orgaanisissa synteeseissä, liikkuvina tai kiinteinä faaseina kromatografiassa ja raseemisen seoksen resoluutioon (erotteluun). (37; 42)



Kuva 4.1. [BMIM][laktaatin] valmistus reaktio. (37)

Tehtäväkohtaiset ioniset nesteet kuuluvat kolmanteen sukupolveen ja näistä yksi ensimmäisistä on Dysonin, Weltonin ja kumppaneiden julkaisema [C₄mim][Co(CO)₄] (1-butyylimiidazolium koboltti tetrakarbonyyli). He kuvasivat 2001 tehdyssä julkaisussa sen käyttöä metallikarbonyyli katalyyttinä bromin poistamiseen 2-bromiketonista. (37; 42)

4.2 Ionisten nesteiden ominaisuuksia

Ionisilla nesteillä on erilaisia ominaisuuksia, vaikkakaan nämä ominaisuudet eivät esiinny kaikissa tapauksissa.

- Ionisilla nesteillä on pääsääntöisesti matala höyrynpaine, joten se ei haihdu normaaleissa olosuhteissa, toisin kuin useimmat orgaaniset liuottimet
- Ioniset nesteet ovat pääsääntöisesti palamattomia ja lämpöstabiileja korkeammissa lämpötiloissa kuin useimmat orgaaniset liuottimet
- Ionisilla nesteillä on yleensä laaja neste-alue
- Ionisilla nesteillä on laaja elektrokemiallinen ikkuna (electro chemical window)
- Ionisilla nesteillä esiintyy laajasti erilaisia sekoittuvuus ja liukoisuus ominaisuuksia
- Ioniset nesteet voivat toimia katalyytteinä tai väliaineina kemiallisissa reaktioissa (37)

4.3 Ionisten nesteiden rakenne

Ioniset nesteet muodostuvat pääsääntöisesti orgaanisesta kationista ja emäksisestä anionista. Veden ja suolojen seosta ei lueta ioniseksi nesteeksi, koska se ei sisällä vain ioneja. (36; 37)

4.3.1 Kationit

Ionisissa nesteissä kationi on yleensä alhaisen symmetrian omaava orgaaninen yhdiste, jossa kationisena keskukseen yleensä kuuluu positiivisesti varautunut tyyppi tai fosfori. Kationeja muuttamalla voidaan vaikuttaa nesteen sulamispisteeseen ja höyrystymispisteeseen, viskositeettiin sekä eri liuottimien sekoittuvuuteen. Ionisten nesteiden kationit voidaan pääsääntöisesti jakaa viiteen luokkaan: viisi renkaiseen heterosyklisiin kationeihin; kuusi renkaiseen sekä fuusioituneihin bentseenirenkaiseen heterosyklisiin kationeihin; ammonium, fosfonium ja sulfonium pohjaisiin kationeihin; funktionalisoituihin imidazolium kationeihin; sekä kiraali kationeihin. (36)

4.3.2 Anionit

Huoneen lämmössä olevan ionisen nesteen muodostavat anionit ovat yleensä lievästi emäksisiä yhdisteitä. Ionisten nesteiden anionit voidaan jakaa kuuteen luokkaan: AlCl_3 :n ja orgaaniseen suolaan perustuviin anioneihin; yhdisteitä kuten PF_6^- , BF_4^- tai SbF_6^- ; amidi tai metanidi anioneihin; yhdisteisiin kuten alkyylisulfaattiin, alkyylisulfonaattiin, alkyylifosfaattiin, alkyylifosfinaattiin tai alkyylifosfonaattiin; yhdisteisiin kuten mesylaattiin, tosylaatiiin, trifluoroasetaatiiin, asetaattiin, tiosyanaattiin, triflaattiin tai disyaaniamidiin; yhdisteisiin kuten boraatteihin tai karboraaneihin. (36)

AlCl_3 :n ja orgaanisten suolojen seokset muodostavat ensimmäisen sukupolven ionisten nesteiden anionit. Anionin ominaisuuksia tällöin voi muokata muuttamalla AlCl_3 :n seossuhdetta. Nämä aineet ovat hyvin hygroskooppisia, jolloin niitä tulee käsitellä huolellisesti kuivassa ilmassa, eivätkä ne sovellu orgaanisiin prosesseihin. Tällaisia anioneita on käytetty akuissa, huolimatta niiden hygroskooppisesta luonteesta. Ioniset nesteet, jotka perustuvat PF_6^- ja BF_4^- kaltaisiin anioneihin, ovat neutraaleja ja vakaampia ilmassa. Ne voivat reagoida eksotermisesti Lewisin hapon ja veden kanssa. Ioniset nesteet, jotka sisältävät triflaatti(CF_3SO_3^-) tai bistriflimidi(Tf_2N^-) anionin, ovat vakaita veden ja Lewisin hapon kanssa ja niillä on matala sulamispiste. (36; 40)

5 ADHEESIO

Adheesio on tapa jolla materiaalit liittyvät toisiinsa luoden sidoksen. Materiaalit, jotka voivat kiinnittyä toisiin adheesion avulla, ovat adherenttejä. Adheesion lisäksi materiaaleja voidaan liittää toisiinsa mekaanisilla sidoksilla, kuten nauloilla tai niiteillä. (43; 32)

Adheesio ei vaadi merkittävää mekaanista voimaa kiinnitysprosessissa. Tämän vuoksi kokoonpanossa adheesiota voidaan käyttää helpommin kiinnitettäessä herkkiä materiaaleja. (32)

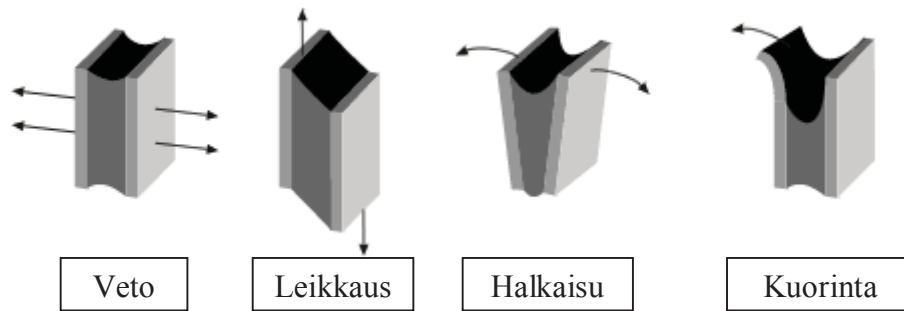
Adheesio pinnoitettavan pinnan ja pinnoitteen välillä on erittäin tärkeä ominaisuus useimmissa tapauksissa. Lisäksi adheesiolla on merkitystä kun tuotetta pinnoitetaan, koska ilman pinnoituksen tarttuvuutta on vaikea saada aikaan hyvää ja tasaista pinnanlaatua. (32)

Koska adheesion on fysiokemiallinen pintailmiö, sen merkittävin heikkous on sen riippuvuus kontaktipinnan laadusta ja adherentin vuorovaikutuksista kontaktipinnan kanssa. Mikäli kiinnitettävän kappaleen pinta ei ole sopiva, saattaa liitoksen mekaaniset ominaisuudet olla oletettua huomattavasti heikkommat. Kestääkseen vastaavan rasituksen adheesio liitos vaati mekaanista liitosta suuremman kappaleiden välisen kontaktipinnan. (32)

Mekaaninen adheesio muodostuu adherentin kovettuessa sen jälkeen kun se on tunkeutunut kiinnitettävään materiaaliin. (44)

5.1 Mekaaniset voimat adheesiossa

Adheesio-liitoksen voimaa voidaan mitata erilaisilla mekaanisilla testeillä. Mekaanisessa rasituskokeessa materiaalille voidaan suorittaa kolmenlaista koetta: vetokoe, leikkausrasitustesti, halkaisurasitustesti ja kuorimisrasitustesti (Kuva 5.1). Vetokokeessa kappaletta vedetään vastakkaisiin suuntiin kohtisuoraan liitospintaan nähden. Leikkausrasitustestissä liitoksen ylä- ja alapuolta vedetään erisuuntiin liitoksen suuntaisesti. Halkaisutestissä liitosta tyypillisesti rasitetaan yhdeltä puolelta vetämällä reunoja toisista poispäin. Kuorimisrasitustesti on kuin halkaisutesti, mutta tällöin käytetään joustavaa kalvoa. (32)

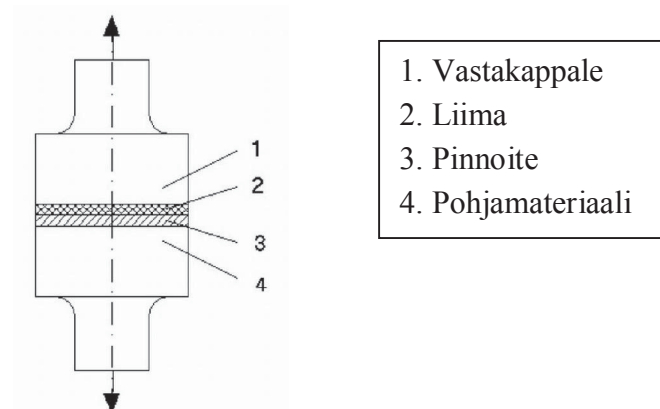


Kuva 5.1. Sidosten rasitustavat (45) (muokattu)

Mekaanisilla testeillä voidaan määrittää millaiset kuormitustavat ovat haitallisia sidokselle, sekä auttaa ymmärtämään sidoksen käyttäytymistä. Mekaanisen testin murtumistapa esimerkiksi kertoo miten murtuminen tapahtuu. Mikäli kappaleen molemmilla pinnoilla on adherenttiä, on se osoitus koheesiomurtumasta, eli adherentti on hajonnut. Jos adherenttiä on vain toisella pinnalla, on kyseessä luultavasti adheesiomurtuma, vaikkakin vain silmämääräisesti tarkasteltuna kyseessä saattaa olla erittäin ohuen kalvon koheesiomurtuma. Näin ollen liitoksen kestävyys määrittävät sekä adheesiovoima että adherentin fyysiset ominaisuudet. Tätä kutsutaan *käytännön adheesioksi*. (32)

5.1.1 Vetokoe

Vetokokeessa testataan kappaleen lujuutta tietyssä aksiaalisuunnassa olevia vastakkaissuuntaisia voimia vastaan. Adheesiota testatessa vetokokeella yleensä käytetään yleensä kahta toisiinsa liimattua metallisauvaa, joita vedetään vastakkaisiin suuntiin (Kuva 5.2). Tämän testin heikkoutena ettei rasitus kohdistu tasaisesti koko alueeseen, vaan adherenttiin kohdistuu suurempi rasitus kappaleen reunoilla kuin keskellä. (32)

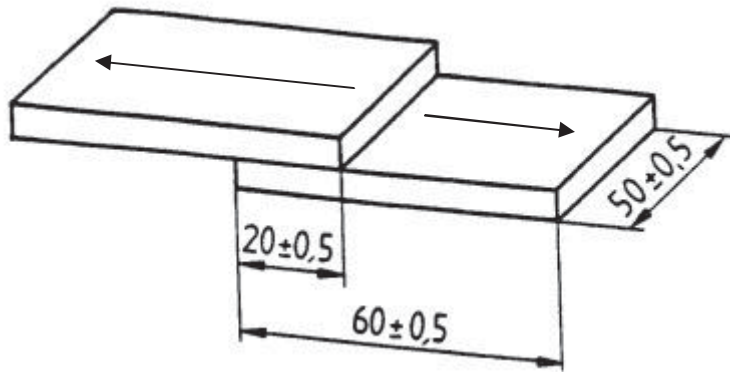


Kuva 5.2. Vetokoe (46)

5.1.2 Leikkausvoimat

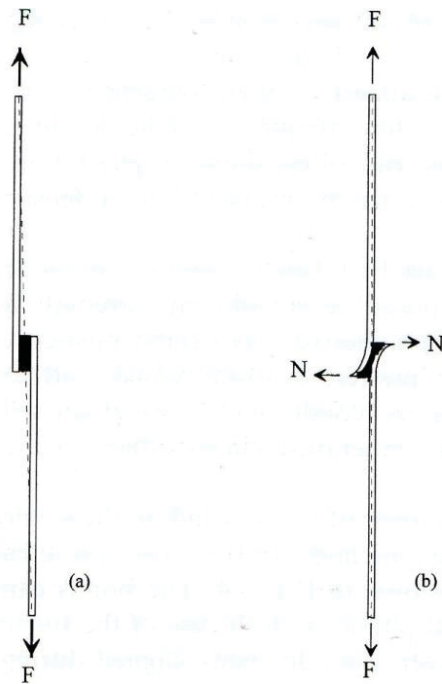
Yleensä adheesiosidokset antavat korkeimman lujuuden leikkausvoimia vastaan. Tämän vuoksi yleensä kappaleet pyritään suunnittelemaan siten että käytännön tilanteissa adheesiosidosten kuormitus olisi pääsääntöisesti leikkausrasitusta. (32)

Yleisin tapa testata leikkausrasitusta on kiinnittää kaksi levyä tai kalvoa toisiinsa liima-aineella kuvan 5.3 mukaisesti. Yleensä on suositeltavaa valmistaa näytteet leveämmässä levyssä ja sen jälkeen leikata ne ohuiksi näytteiksi, koska tällöin näytteet ovat tasalaatuisempia ja kokeet paremmin toistettavissa. (32)



Kuva 5.3. Leikkausjännitteen koekappale (47)

Leikkausvoiman testaamisessa on hyvä käyttää jäykempiä pohjamateriaaleja, koska suurilla voimilla koekappaleet taipuvat kiinnitys levyjen loppupäästä kuvan 5.4 mukaisesti. Katkoviiva kuvaa kappaleen lävitse kulkevaa rasituslinjaa. Kuten kuvasta voi nähdä, rasituksen kasvaessa tämä linja ei voi seurata sidosta vaan tämä toimii vipuna, jonka keskikohta pysyy paikallaan, mutta päät taipuvat auttaakseen rasituslinjaa suoristumaan. Jos pohjamateriaalit pääsevät taipumaan, ei tämä rasitus voi olla puhdasta leikkausrasitusta vaan siihen tulee mukaan, vaan tulee kiinnitysalueen päihin mukaan vetorasitusta. Tämä vetorasitus on kuvattuna kuvassa symbolilla N. (32)

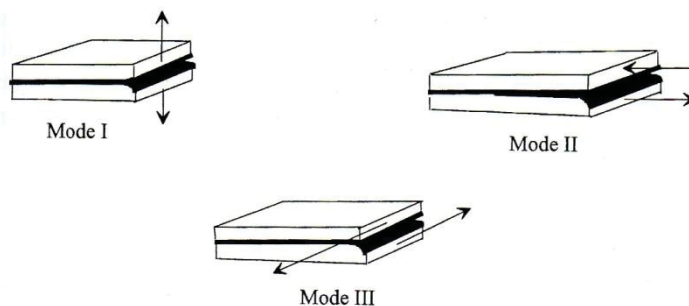


Kuva 5.4. a) Leikkausrasituksen koekappale alhaisessa rasituksessa b) Koe kappale merkittävässä rasituksessa (32)

5.1.3 Halkaisuvoimat

Halkaisukokeessa tutkitaan halkeaman etenemistä sidoksen lävitse. Tällä kokeella voidaan tutkia muodonmuutosenergian vapautumisnopeutta (G_c), joka kuvaa materiaalissa olevan halkeaman etenemiseen vaadittavaa voimaa. (32; 48)

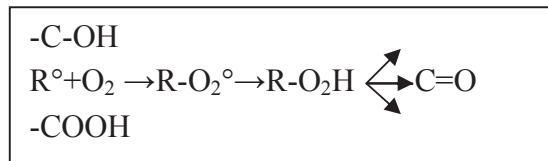
Halkaisukokeen voi suorittaa testattavissa materiaaleissa usealla eri tavalla. Särön kasvuun on kolme eri tyyppiä (Kuva 5.5). Näistä yleisin on moodi I, eli avaava tapa, jossa halkeamaa vedetään erilleen sen alkupäästä. Moodi II muistuttaa leikkausrasitusta, mutta tällöin rasituksen alaisessa materiaalissa on halkeama. Moodi III, eli repivä halkaisu, on leikkausrasitusta kohtisuoraan tasoon nähden. Näistä roomalaiset numerot edustavat moodia ja ne yleensä lisätään muodonmuutosenergian vapautumisnopeuden alaindeksiin, esimerkiksi G_{IC} moodi I:selle. Moodi I:llä on lähes aina alhaisin muodonmuutosenergian vapautumisnopeus. (32)



Kuva 5.5. Halkaisukokeen kolme tyypillisintä testaustapaa (32)

ja funktionaalisten pinnoitteiden kiinnittymistä muovipintoihin. Koronapurkauskäsittelyä on käytetty myös kolmiulotteisiin muovipintoihin vaikkakin se on harvinaisempaa. (32)

Koronassa johdetaan korkeataajuuksista sähkövirtaa niin että kappaleen läpi kulkee koronapurkaus. Tämä purkaus synnyttää otsonia, joka puolestaan hapettaa kappaleen pintaa ja luo varautuneita ryhmiä (Kuva 5.7). Lisäksi ketjujen välille saattaa muodostua ester- ja eetteriryhmiä. Pinnan hapettuminen nostaa pinnan pintaenergiaa mikä puolestaan auttaa nesteiden ja painomusteiden tarttuvuutta. Erittäin korkealla energia tasolla koronapurkauskäsittely saattaa liittää typpiryhmiä kappaleen pinnalle. (32)



Kuva 5.7. Kappaleen pinnan hapettuminen (50)

Koronalaitteistossa joko varattu- tai maadoitettuelektrodi on päällystetty dielektrisellä materiaalilla. Käytettävän jännite ja taajuus tulee olla niin että se ionisoi ympäröivän kaasun. Ilman ollessa kaasuna tämä näkyy sinisenä hehkuna sähköistetyn elektrodin ympärillä. (32)

5.2.2 Liekkikäsittely

Liekkikäsittely perustuu koronakäsittelyn tapaan kappaleen pintaenergian nostamiseen pintaa hapettamalla. Tämä suoritetaan käyttäen palavaa kaasuliekkiä, esimerkiksi butaania. Liekkikäsittelyn onnistumisen kannalta on tärkeää ilma/kaasu-seoksen suhde. Eri kaasuseoksilla voidaan saada huomattavasti erilaisia lopputuloksia. Lisäksi polttimien etäisyys ja käsittelynopeus ovat tärkeitä. Liian lähellä oleva liekki saattaa aiheuttaa pinnan hiiltymistä ja liian etäinen liekki puolestaan ei anna riittävää hapettumista. (32)

Liekkikäsittely laitteisto voidaan suorittaa jatkuvatoimisena käyttäen telastoa, joka on tyypillisesti jäähdytetty, ja butaanipolttimia. Lisäksi liekkikäsittely voidaan tehdä käsikäyttöisesti, mutta tällöin on vaikea saavuttaa tasalaatuista lopputulosta. (32)

Liekkikäsittely muistuttaa koronapurkauskäsittelyä, sillä molemmat perustuvat kaasun saattamiseen korkeaenergia tilaan. Liekkikäsittelyssä liekin käytettävä osa on plasma muodossa normaaliolosuhteissa. Tämä puolestaan hapettaa kappaleen pintaa muodostaen hydroksyyli-, karbonyyli-, ester- ja eetteriryhmiä. Lisäksi on tyypillistä että typpiryhmiä saattaa liittyä kappaleen pinnalle kun käsitellään PE:tä, mutta vastaavaa ei tyypillisesti esiinny PP:n tapauksessa. (32)

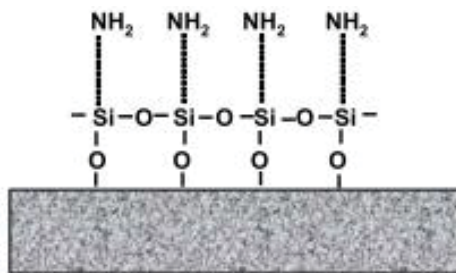
Liekkikäsittelyn on todettu auttavan sekä PE:n että PP:n kostumista merkittävästi, mutta tämä on merkittävästi voimakkaampaa PE:n tapauksessa. Syynä on PP:n hapettumisen korkea reaktionopeus, jolloin hapettuminen tapahtuu yleensä pääketjun neljännen hiilen kohdalta ja lopputuloksena on lyhyempiä ketjuja ja mahdollisesti haituvia

lopputuotteita. PE:n hapettuminen on hitaampaa ja tapahtuu paljon sattumanvaraisemmin ketjuissa, tarjoten adheesion kannalta paljon parempia funktionaalisia ryhmiä. (32)

5.2.3 Kemialliset esikäsittelyt

Kemialliset esikäsittelyt jakautuvat kemialliseen puhdistukseen, sekä suoja- ja kytkentäaineisiin. Puhdistuksessa pinnasta poistetaan mahdolliset tarttuvuutta heikentävät tekijät ja irtonaiset ketjut tai partikkelit. Suoja-aineet vähentävät pinnan korroosiota tai suojelevat pintaa toisen esikäsittely menetelmän jälkeen jottei adheesion laatu heikkenisi ennen pinnoitusta. Kytkeäaineet puolestaan sitoutuvat voimakkaasti pinnoitettavaan kappaleeseen sekä pinnoitteeseen. Ne tyypillisesti toimivat lisäämällä kappaleen pintaenergiaa, edistämällä kappaleen ja pinnoitteen välisiä kemiallisia reaktioita tai aktivoimalla pinnoitteen omia kiinnittymisominaisuuksia. (32)

Tyypillisiä kytkentäaineita ovat orgaanisella ryhmällä varustetut silaanit (Kuva 5.8). Silaaninsubstituentti reagoi polymeerin pinnassa olevien hydroksyyli ryhmien kanssa muodostaen pinnalle polysiloksaanikerroksen. Orgaaninen substituenttisilaanin toisessa päässä reagoi pinnoitteen kanssa luoden kovalenttisen sidoksen. (32)



Kuva 5.8. 3-aminopropyli trimetoksisilaani (51)

6 KÄYTETTÄVÄT MATERIAALIT

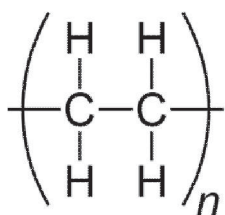
Työssä valmistettiin seoksia, jossa ioninen neste tai sähköä johtava polymeeri on sekoitettu valtamuovin kanssa, eli muovin jota käytetään runsaasti kuluttajatuotteissa, kuten muun muassa polyeteeni, polypropeeni, PVC, ABS tai polystyreeni. Sekoittamisen ja kalvonvalmistuksen helpottamiseksi matriisipolymeeri oli polyolefiinidispersiona, jolloin valmistuksessa ei tarvitse käyttää ekstruuderia tai muuta sekoituslaitteistoa joka saattaisi aiheuttaa lämpöhajoamista raaka-aineissa. Matriisipolymeeri on pohja materiaalin mekaanisille ominaisuuksille ja luo sen päärakenteen. Käyttämällä yleisesti käytettyjä valtamuoveja saadaan matriisipolymeerin hinta pysymään alhaisena ja käyttöominaisuudet hyvinä, sekä se helpottaa sähköä johtavan muovin tuotteistamista. Työssä käytetyt seokset on esitetty taulukossa 6.1.

Taulukko 6.1. Käytetyt ioniset nesteet ja polymeerit

Käytetyt ioniset nesteet	Käytetyt polymeerit	
Reline	Polyeteeni dispersio	Polypropeeni dispersio
Oxaline	Polyeteeni dispersio	Polypropeeni dispersio
Glyceline	Polyeteeni dispersio	Polypropeeni dispersio
PEDOT:PSS	Polyeteeni dispersio	Polypropeeni dispersio
[EMIM][TFSI]	Ei käytetty	

6.1 Polyeteeni

Polyeteeni on yleisin valtamuovi, ja mahdollisesti yksinkertaisin polymeeri. Sen perusrunko muodostuu toistuvista $-CH_2-$ monomeereistä (Kuva 6.1). Polyeteeniä valmistetaan eteenin polymerointireaktion avulla, jonka olosuhteet vaikuttavat lopputuotteen ominaisuuksiin. Polyeteenin ominaisuudet vaihtelevat riippuen ketjujen pituuden, sekä sivuketjujen määrän ja pituuden mukaan. (52; 53)



Kuva 6.1. Polyeteeni. (54)

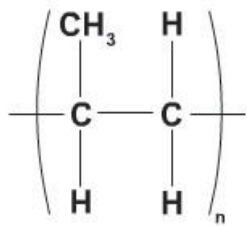
Korkean tiheyden polyeteeni, HDPE, on pääsääntöisesti sivuketjutonta ja pitkäketjuista, saavuttaen useiden satojen tuhansien grammojen moolimassan. Se on kovaa ja sitkeää. HDPE:tä käytetään yleisesti pakkauksien valmistuksessa. (52; 53)

Matalan tiheyden polyeteeni, LDPE, yleisesti sisältää lyhyitä ja pitkiä sivuketjuja. Sen moolimassa on tyypillisesti joitain kymmeniä tuhansia grammoja. Se on suhteellisen pehmeää ja siitä valmistetaan kalvoja. (52; 53)

UHMWPE, eli ultra korkean molekyylimassan polyeteeni, on voimakkaasti kristallisoitunut ja erittäin pitkäketjuista, omaten tyypillisesti kolmesta kuuteen miljoonan gramman moolimassan. Tiheästi ristosilloitettuna sitä käytetään lonkkanivelissä. (52)

6.2 Polypropeeni

Polypropyleeni on yleinen valtamuovi. Sen perusrunko muistuttaa polyeteeniä, mutta siinä on metyyliryhmä (-CH₃) joka toisessa hiiliatomissa (Kuva 6.2). Sen moolimassa on tyypillisesti välillä 50 000 ja 200 000 grammaa. (52; 53)



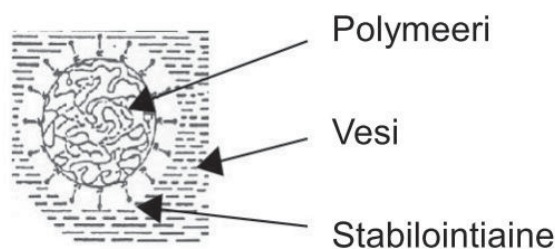
Kuva 6.2. Polypropeeni. (55)

Polypropeeni on hieman polyeteeniä hauraampi pakkasessa eikä se sovellu yleisesti alle 20°C lämpötiloihin, mutta se pehmenee yli 40°C korkeammassa lämpötilassa kuin polyeteeni johtuen metyyliryhmästä sivuketjussa, jolloin ketjujen liikkuvuus vähenee. Taktisuus vaikuttaa merkittävästi polypropeenin ominaisuuksiin; korkea isotaktisuuden määrä lisää kimmomoduulia sekä myötörajaa, mutta laskee murtovenymää. (52; 53)

Polypropeenia käytetään autoteollisuudessa sisätilojen viimeistelyyn, sekä pakkausmateriaalina ruokateollisuudessa. Tekstiiliteollisuus käyttää polypropyleeniä likaa ja kosteutta hylkivien kuitujen raaka-aineena. (52; 53)

6.3 Hypod™ polyolefiini dispersiot

Hypod™ polyolefiini dispersiot perustuvat veteen sekoitettuihin kolloideihin, joissa polymeeriketjut on päällystetty hydrofobisella aineella. (Kuva 6.3) Dispersio yhdistää pitkäketjuisten polymeerien ominaisuudet jähmeän nesteen käsiteltävyyteen. Tämä mahdollistaa lateksin käsittelytekniikoiden käyttöä termoplastilla muoveilla. (56)



Kuva 6.2. Polyolefiini dispersio. [(57) Mukaillen]

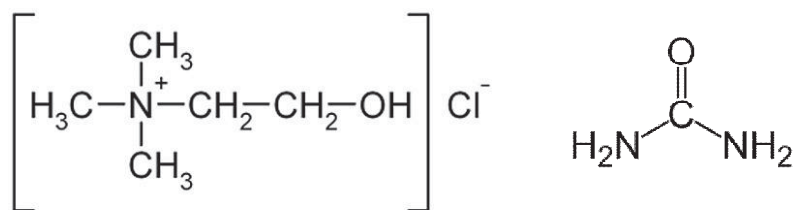
Hypod™ polyolefiini dispersiot mahdollistavat lisä- ja täyteaineiden lisäämisen, sekä ohutkalvojen valmistuksen. Lisäksi tämä mahdollistaa matalanviskositeetin valmistusmenetelmien käytön, kuten tulostaminen, erilaiset päällystys- ja vaahdotustekniikat. (56)

6.4 Sähköä johtavat seosaineet

Työhön valittiin sähköä johtaviksi aineiksi kolme ionista nestettä, sekä sähköä johtava polymeeri seos, jotka olivat osa aikaisempaa Flex-Sens projektia ja joiden toiminnallisuutta dispersioissa haluttiin tutkia tarkemmin. Näiden aineiden aikaisempaa valinta kriteereinä olivat helppo saatavuus ja alhainen hinta, koska projektin tarkoituksena oli tutkia edullista ja kaupallisesti elinkelpoisia tapoja valmistaa orgaanisia transistoreja, sekä älykkäitä pakkausmateriaaleja. Lisäksi tutkimukseen haluttiin ottaa mukaan neljäs aine, EMIM:TFSI, jonka sähköä johtavat ominaisuudet vaikuttivat lupaavilta ja josta oli saatu lupaavia tuloksia muissa tutkimuksissa, mutta aikeesta luovuttiin aineen myrkyllisyyden vuoksi.

6.4.1 Reline

Reline on syvästi eutektinen ioniliuos, joka johtaa sähköä. Relinessä on yksi mooli koliini kloridia ($C_5H_{14}ONCl$) ja kaksi moolia ureaa ($(NH_2)_2CO$) (Kuva 6.3), jotka liittyvät toisiinsa vetysidoksien avulla. (4; 58)

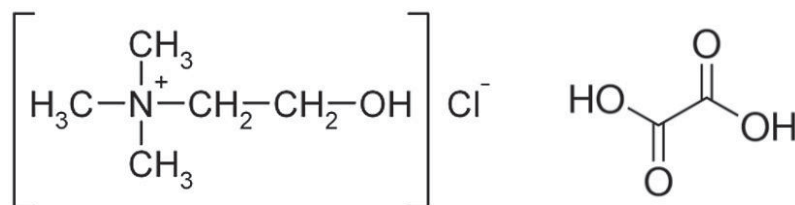


Kuva 6.3. Koliini kloridin ja urean rakennekaavat. (4)

Syvästi eutektisena liuoksena Relineen sulamispiste on alhaisempi kuin sen yksittäisten komponenttien. Reline on neste huoneenlämmössä (sulamispiste 13 °C), kun puolestaan koliini kloridi (sulamispiste 302 °C) ja urea (sulamispiste 133 °C) ovat kiinteitä. (58; 59; 60; 61)

6.4.2 Oxaline

Oxaline muodostuu yhdestä moolista koliini kloridia ($C_5H_{14}ONCl$) ja yhdestä moolista oksaalihappoa (HO_2CCO_2H) (Kuva 6.4). Oxaline on syvästi eutektinen liuos, jonka sulamispiste on $35\text{ }^{\circ}C$, kun puolestaan oksaalihapon sulamispiste on $190\text{ }^{\circ}C$, ja kuten aikaisemmin mainittu, koliini kloridin sulamispiste on $302\text{ }^{\circ}C$. Oxalinen kiehumispiste on $206\text{ }^{\circ}C$, joten sen prosessoinnin tulisi tapahtua alle $200\text{ }^{\circ}C$ lämpötilassa. (4; 58; 61)

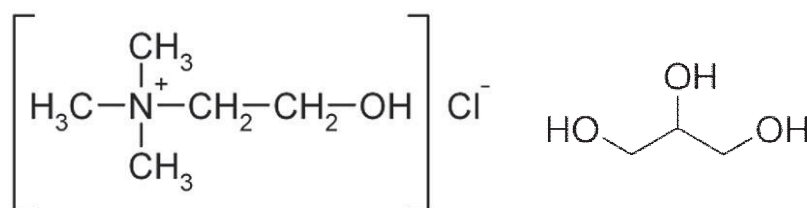


Kuva 6.4. Koliini kloridin ja oksaalihapon rakennekaavat. (4; 62)

Oxaline osoittautui soveltumattomaksi työnkannalta, koska sekoitettaessa polymeeridisersion kanssa aiheutti se välittömän seoksen puuroutumisen. Tämän voidaan olettaa tapahtuneen oksaalihapon vaikutuksesta, joka aiheutti stabilointiaineen muodostaman kuplan hajoamisen ja polymeeriketjujen ennen aikaisen aukenemisen. Tästä syystä oxaline jouduttiin hylkäämään testien alkuvaiheessa.

6.4.3 Glyceline

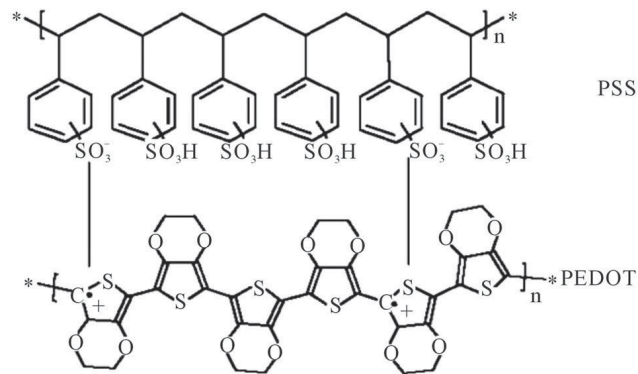
Glyceline koostuu yhdestä moolista koliini kloridia ($C_5H_{14}ONCl$) ja kahdesta moolista glyserolia ($C_3H_5(OH)_3$) (Kuva 6.5). Glycelinen sulamispiste on $-39\text{ }^{\circ}C$, kun puolestaan glyserolin sulamispiste on $19\text{ }^{\circ}C$. (58; 61; 63)



Kuva 6.5. Koliini kloridin ja glyserolin rakennekaavat. (4; 64)

6.4.4 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS on johtava polymeeri, jossa yhdistyy kaksi ionomeeriä; positiivisen varauksen omaava poly(3,4-etyleenidioksitefeeni) (PEDOT) ja negatiivisesti varautunut polystyreenisulfonaatti (PSS) (Kuva 6.6). PSS:n varaus johtuu depolarisoinnista, eli sulfonaatista on poistunut protoni (H^+) ja PEDOT:n positiivinen varaus on seurausta sen konjugoituneesta ketjusta. (4; 8)



Kuva 6.6. PEDOT:PSS rakennekaavat. (65)

PEDOT:PSS on myrkytön ja hajuton polymeeriseos, joka on stabiili kemiallisesti ja termisesti, sekä UV-valolle altistettuna. Väriltään PEDOT:PSS on tummansinen. PEDOT:PSS on helposti sekoitettavissa muihin aineisiin ja se on yleisesti käytetty veteen sekoitettuna, jolloin se muistuttaa hyytelömäistä nestettä tai mustetta. PEDOT:PSS kestää 200 °C lämpötilaa, sekä hetkellisesti 250 °C lämpötilaa, mutta korotettu lämpötila saattaa laskea sen johtavuutta. (4; 8)

7 TESTIKAPPALEIDEN VALMISTUS

Työssä ongelmaksi muodostui tasaisen testikalvon valmistus polyolefiini dispersiosta. Vesipohjaisen dispersion sekä polyeteeni ja -propeeni kalvojen välillä on luonnostaan liian matala kostuvuus. Tämän vuoksi testikalvot on pintakäsiteltävä ennen niiden varsinaista päällystystä, jotta tasainen pinta saadaan aikaan.

Työssä päällystettiin kalvoja kolmella eri seos suhteella, 10 %, 5 % ja 1 % -sähkönjohtavan täyteaineen seospitoisuudella, sekä esikäsitellyt kalvot 10 % seosainepitoisuudella. Vetokoetta varten yritettiin valmistaa kalvoja pelkästä 10 % seoksesta. Lisäksi kaksi polyeteenikalvoa yritettiin liittää toisiaan vasten seoksella kuorintakoetta varten.

7.1 Koronakäsittely

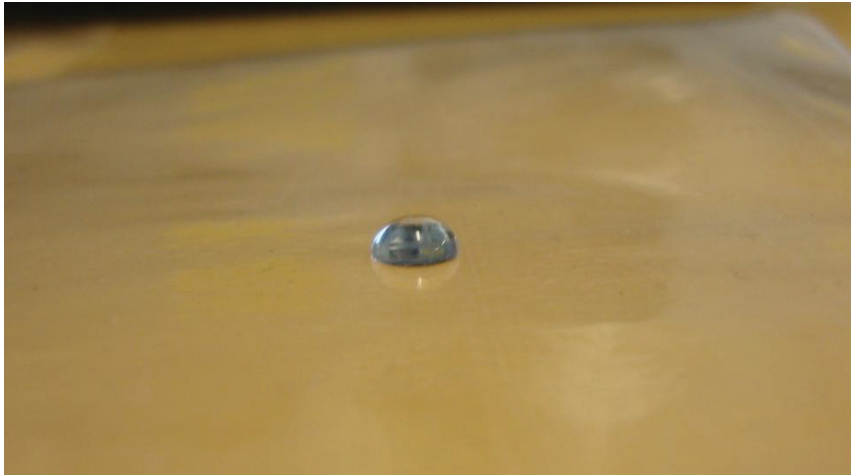
Korona käsittely suoritettiin Tantecin Power Generator HV 202:lla sekä siihen liitettävällä telalla (Kuva 7.1). Työssä telana käytettiin Spottech 50 mm raitaa.



Kuva 7.1. Tante Power Generator HV 202 ja Spot tech 50 mm tela

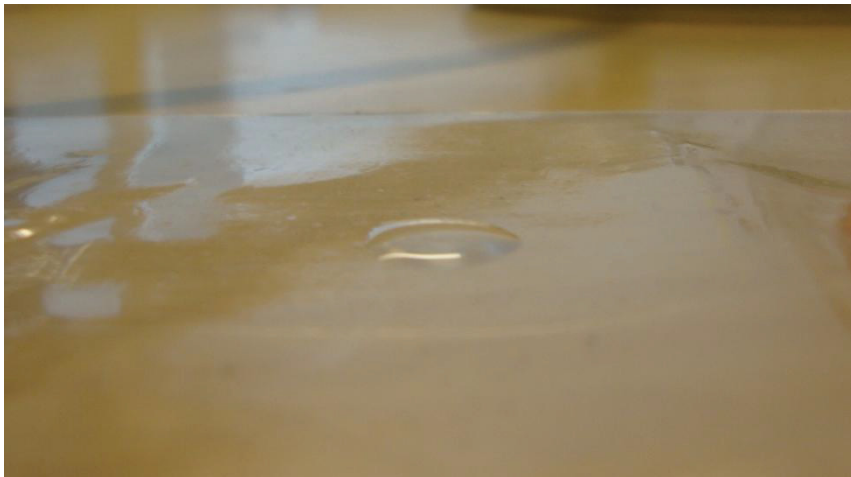
Työssä tutkittiin ensin millä jännitteellä ja käsittelyajalla saavutetaan paras kostuvuus vedelle. Testi suoritettiin tutkimalla veden ja kalvon välisen kontaktikulman muutosta pintakäsittelyn funktiona. Kontaktikulman muutos tarkasteltiin

silmämääräisenä arviona, jolla vain määritettiin mikä olisi paras käsittely teho kyseiselle kalvolle.



Kuva 7.2. Kalvon kostuvuus käsittelemättömällä kalvolla

Ensimmäiseksi tutkittiin millä jännitetasolla saavutetaan paras kostuvuus. Käsittely ajaksi otettiin kymmenen sekuntia ja jännitetasoa muutettiin tutkittavien kalvojen välillä. Paras tulos saatiin valmistajan suosittelemalla 50 W teholla.



Kuva 7.3. Kalvon kostuvuus 50 W teholla

7.2 Liekkikäsittely

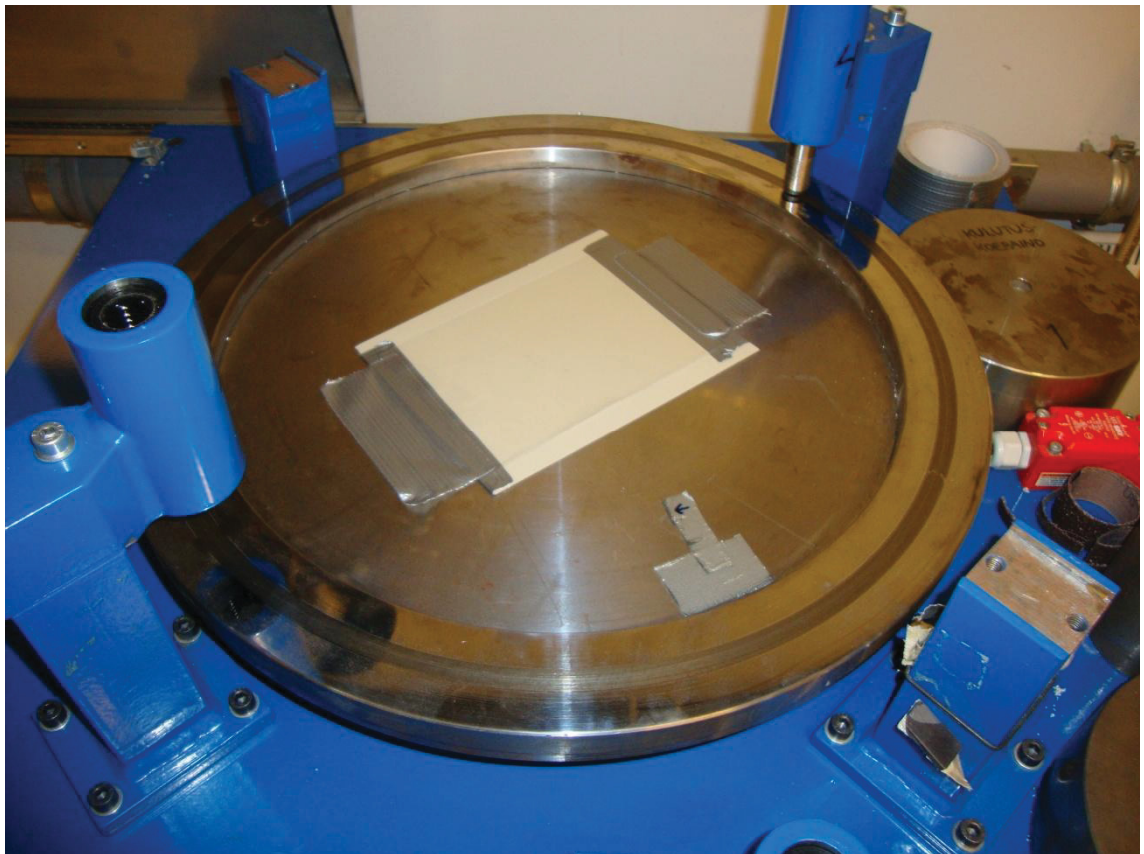
Liekkikäsittely suoritettiin butaaniliekillä kolmella noin 1 m/s nopealla ylivedolla. Koska käsittely jouduttiin tekemään vapaalla kädellä, on sen lopputulokset lähinnä suuntaa antavia. Käsittelyn aikana varottiin vahingoittamasta kalvoja ja aiheuttamasta muodonmuutoksia pitämällä ylivetojen nopeus riittävän korkeana ettei pohjakalvo ehdi alkaa sulaan, vaan liekki auttaa ainoastaan hapettamaan polymeerin pintaa.

7.3 Silaanipohjaiset kytkentäaineet

Silaanipohjaisia kytkentäaineita harkittiin käytettäväksi työssä, mutta keskustelu dispersiovalmistajan kanssa paljasti, ettei silaani sovellu työssä käytettäväksi. Silaani aiheuttaa kolloidien avautumisen, eli dispersioseos puuroutuisi pinnoitusvaiheessa. Tämä puolestaan vaikuttaisi negatiivisesti muovipinnoitteen rakenteeseen ja laatuun. (66)

7.4 Kalvon sentrifugipinnoitus

Kalvojen pinnoittamiseen päätettiin kokeilla keskipakoisvoiman avulla tapahtuvaa päällystystä. Tällöin tarkoituksena on että pyörivän kalvon pinnalle tiputettu dispersiopisara leviää ohueksi kerrokseksi Newtonin jatkuvuuden lain periaatteella (67). Työssä käytettiin sähkömoottorilla varustettua dreijaa (Kuva 7.4), jossa levyn pyörimisnopeus on säädettävissä. Kalvo kiinnitettiin laitteeseen ilmastointiteipin avulla ja polymeeridispersio tiputettiin kalvon pinnalle pipetillä.



Kuva 7.4. Dreija ja koejärjestely

Ensimmäiseksi määritettiin kokeellisesti dispersiolle sopiva pyörimisnopeus ja -aika, sekä sopiva dispersiomäärä, jotta haluttu kalvopaksuus saavutettaisiin. Tällöin

dreijan pyörimisnopeutta hitaasti lisättiin kunnes saavutettaisiin nopeus jossa dispersio rupeaisi leviämään.

Valitettavasti kalvojen valmistus tällä menetelmällä osoittautui mahdottomasti, sillä nestepisarat lähtivät liikkeelle leviämättä kalvon pinnalle. Tämä johtuu luultavammin siitä että kalvon ja nesteen välillä oli liian pienet sidosvoimat suhteessa nesteen pintajännitykseen.

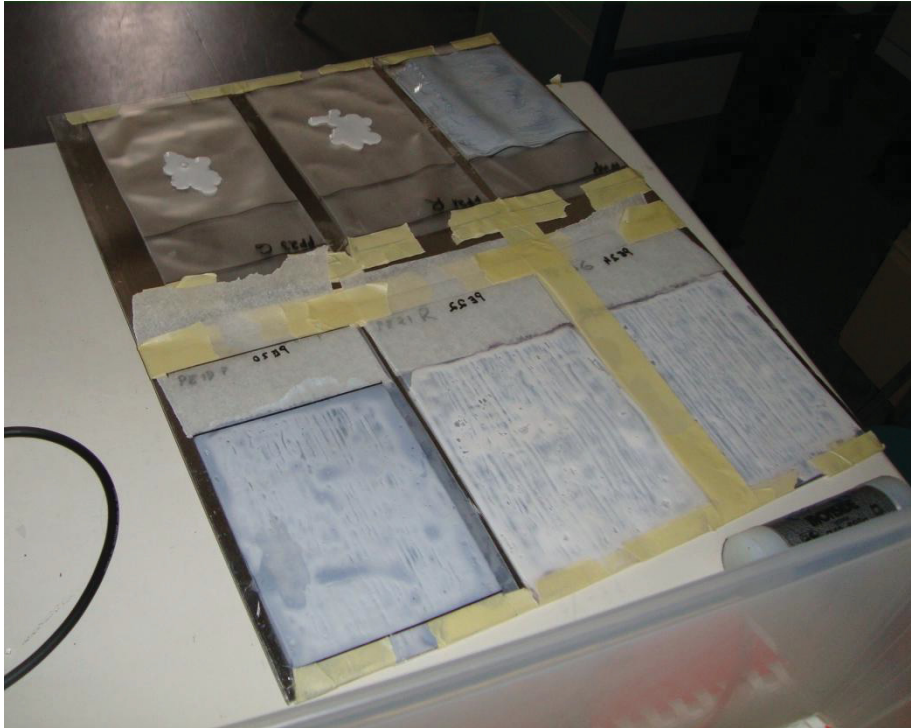
7.5 Telapinnoitus

Koska sentrifugi pinnoitus ei antanut toivottuja tuloksia, kalvojen pinnoittaminen päätettiin suorittaa käsikäyttöisellä kumitelalla. Pinnoitettavaa ainetta annosteltiin pipetillä kalvon pinnalle ja se levitettiin tasaiseksi kerrokseksi käyttäen 10 cm Essdee Standard Lino Roller telaa (Kuva 7.5).



Kuva 7.5. Essdee Standard Lino Roller 10 cm tela

Vetokokeita varten tehtävät kalvot kiinnitettiin metallilevyille, jotta ne olivat helppo uunittaa. Pinnalle tiputettiin 5ml dispersiota, joka levitettiin tasaiseksi kerrokseksi telaa käyttäen (Kuva 7.6). Tämän jälkeen dispersion päälle kiinnitettiin toinen kalvo. Nämä kalvot tämän jälkeen uunitettiin.



Kuva 7.6. Kappaleiden telapinnoitus, sekä kiinnitys metallilevyyn

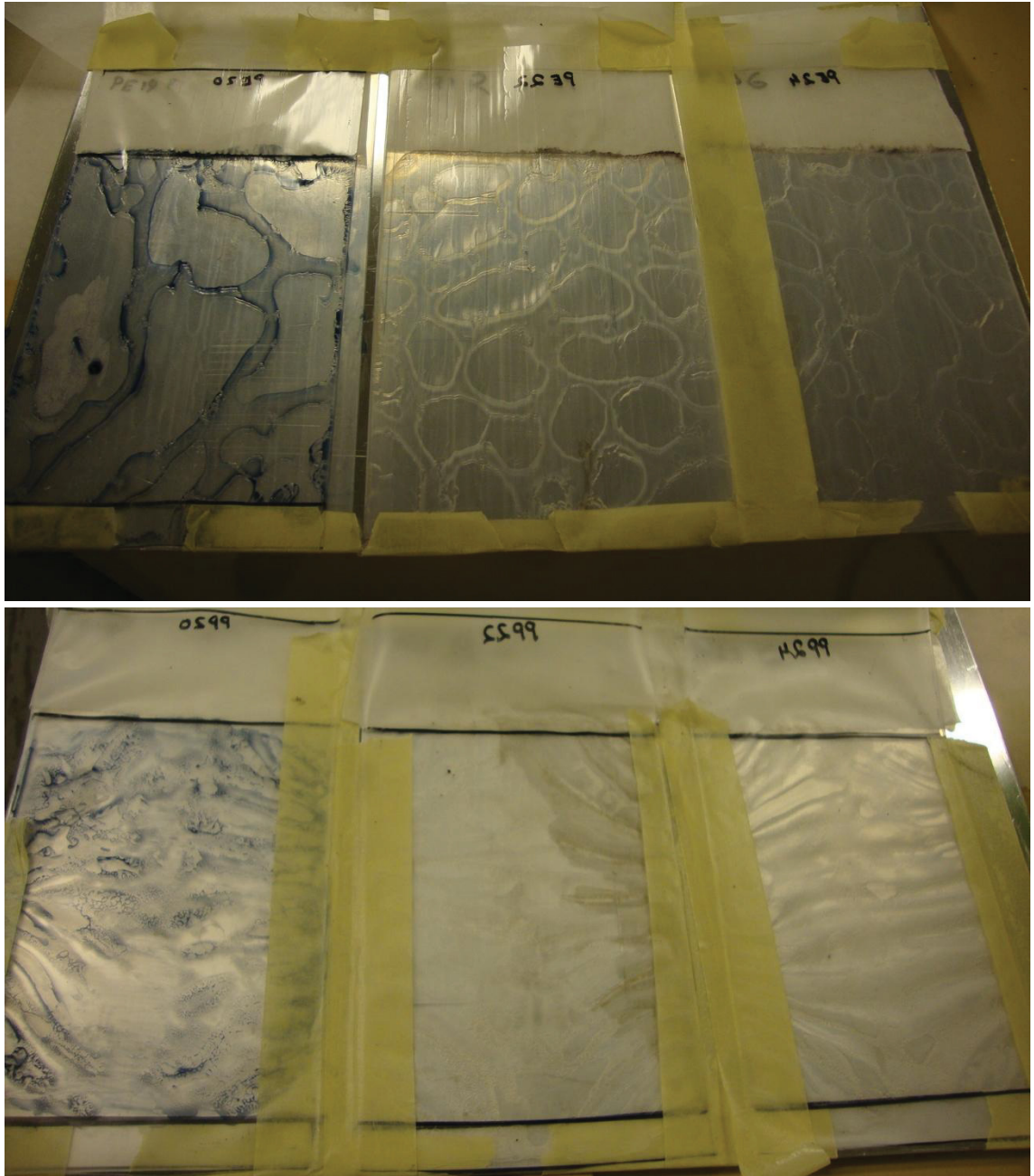
Telapinnoituksen suurimpana riskinä oli, ettei kalvoista tulisi tasapaksuja, jolloin testien tulokset saattavat vääristyä.

7.6 Kalvojen uunittaminen

Ensiksi työssä käytettäviä kalvoja yritettiin valmistaa kuumaprässillä, mutta dispersiossa oleva vesi höyrystyessään esti kalvoja kiinnittymästä yhteen. Tämän jälkeen yritettiin käyttää uunia, jolloin toivottiin että syntyvä höyry pääsisi helpommin poistumaan kalvojen välistä. Työssä valmistetut kalvot uunitettiin 90 °C lämpötilassa, jotta vesi haihtuisi nopeasti vaurioittamatta kuitenkaan polymeeriketjuja. Nopea haihtuminen kuitenkin osoittautui hankalaksi, koska dispersio saattoi ruveta kuplimaan valmistuksen aikana. Lämpötila tiputettiin 60 °C hitaamman haihtumisen aikaansaamiseksi. Tämä paransi huomattavasti kalvojen laatua, joten hilaristikkokokeen suorittaminen, sekä sähkönjohtavuuden tutkiminen oli mahdollista.

Varsinkin koekappaleiden valmistus osoittautui erittäin hankalaksi kun pyrittiin valmistamaan koekappaleita, joissa olisi kalvo seoksen molemmilla puolilla. Näissä tapauksissa vesihöyry ei päässyt pakenemaan kalvojen välistä ja kappaleiden väliin muodostui kaasutaskuja. Kyseinen vesihöyry sai kalvot pullistumaan ilmapallomaiseksi taskuksi. Tätä saatiin vähennettyä lisäämällä kalvojen päälle metallilevy ja kilon lisäpaino. Näin valmistetut kalvot onnistuivat huomattavasti paremmin, vaikkakin kalvojen väliin silti jäi useissa tapauksissa ilmakuplia (Kuva 7.7). Tämä vaikeutti liiallisesti vetokokeiden suorittamista, koska tasalaatuisten näytteiden saaminen osoittautui liki mahdottomaksi. Testi kappaleista yritettiin leikata vetokoetta varten

sopivat kappaleet, jolloin ilmakuplia sisältävät osuudet voitaisiin hylätä, mutta tällaisten kappaleiden valmistus osoittautui oletettua hankalammaksi eivätkä vetokokeesta saatu riittävän johdonmukaisia tuloksia jotta kokeita olisi ollut mielekästä jatkaa.



Kuva 7.7. Kuplia uunitetuissa koekappaleissa.

8 MITTAUKSET

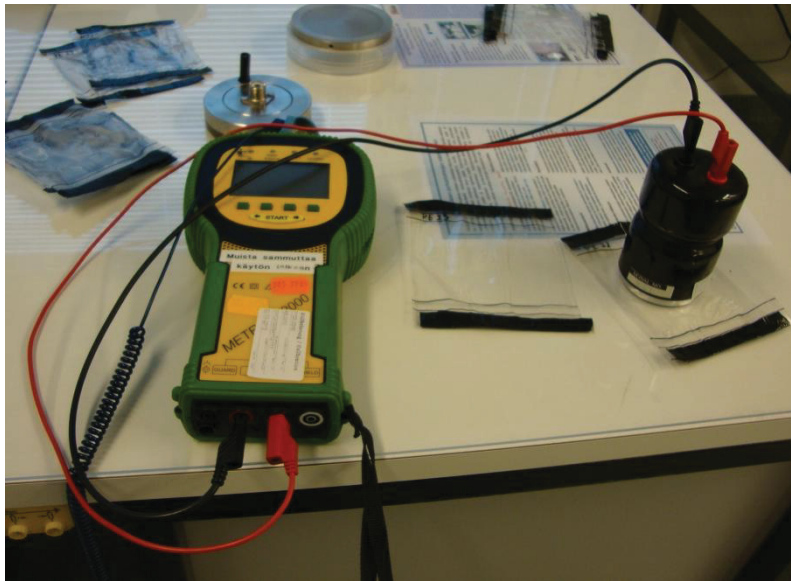
8.1 Pintaresistanssi

Pintaresistanssi on erittäin tärkeä ominaisuus työnkannalta, koska se kertoo onko kyseinen seos sähköä johtava. Sen avulla voidaan määrittää voidaanko seosta käyttää sähköä johtavissa sovelluksissa ja karsia huonosti soveltuvia seoksia tutkimuksen rajaamiseksi.

Pintaresistanssin mittauksessa käytettiin sovelletusti SFS-3555 ja SFS-61340 standardeja. SFS-3555 standardi ohjeistaa kumin erityisvastuksen mittaamista. Standardissa määritetään mittausajaksi 1 minuutti ja jännitteeksi 500 V. Työssä käytettiin myös 100 V jännitettä, jotta se on paremmin verrattavissa aikaisemmin suoritettuihin testeihin. (68)SFS-61340 ohjeistaa lattiapäällysteiden sähköresistanssin mittaamista. Standardin mukainen testiaika on 15 sekuntia ja jännite on 10 V, jos resistanssi on alle $10^6 \Omega$, 100 V, jos resistanssi on välillä $10^6 \Omega$ ja $10^{11} \Omega$, ja 500 V sitä suuremmilla resistanssin arvoilla. (69)

Pintaresistanssin mittaus suoritettiin kuitu- ja tekstiilitekniikan sähkölaboratoriossa, jossa mittaukselle voitiin määrittää vakio-olosuhteet. Mittaus suoritettiin 23 asteen lämpötilassa ja $25 \pm 1 \%$ suhteellisessa ilman kosteudessa. Ennen mittauksia kappaleiden annettiin olla mittausolosuhteissa yli vuorokauden.

Mittaukset suoritettiin MetrISO[®] 2000 resistanssi mittarilla (Kuva 8.1), sekä SFS-EN 61340-5-1:n mukaisella rengasanturilla, jonka halkaisija on 6,5 cm, sekä SFS-FI 3555 mukaista resistanssianturia, jossa on kaksi 10 cm pitkää metallikontaktia 1 cm päässä toisistaan.



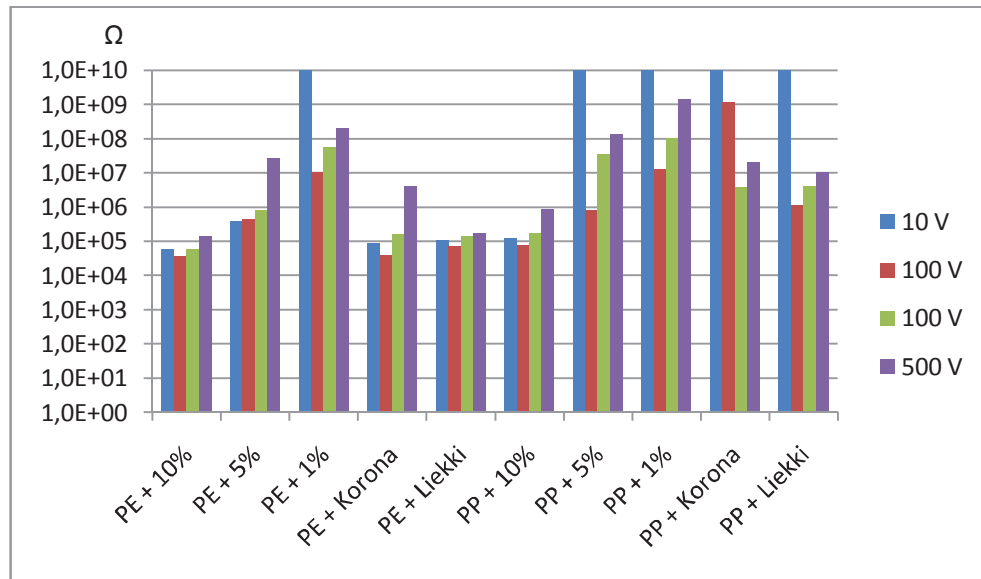
Kuva 8.1 Metriso® 2000 resistanssimittari ja rengasanturi

8.1.1 Reline

Käytetyistä ionisista nesteistä Reline osoittautui parhaimmaksi sähkönjohtavuudeltaan. Relineen lisäksi vain Glyceline osoitti sähkönjohtavuutta 10 V sähkövirralla, mutta Relineen sähkönjohtavuus oli huomattavasti parempi. Huolimatta hyvästä sähkönjohtavuudestaan Reline ei johtanut sähköä merkittävästi 1 % liuoksella.

Relinellä kaikki PE:n kanssa tehdyt 10 % näytteet, sekä PP:n 10 % näyte ilman esikäsitteilyä antoivat hyvän sähkönjohtavuuden. PP:n kanssa pintakäsittely heikensi sähkönjohtavuutta, koska tätä ei esiintynyt PE:llä, syynä voisi olla PP:n sivuketjujen aiheuttama "vyyhteytyminen", eli polymeeriketjujen takertuminen toisiinsa mekaanisesti. Kyseessä saattaa olla PE:n ketjujen helpompi orientaatio suurempiin linjoihin, kun dispersio leviää ohuiksi kalvoksi, kun taas sivuketjut heikensivät PP:n ketjujen liikkuvuutta. Ionien liikkuvuuden heikkenemistä tukee se että varsinkin alhaisilla jännitteillä sähkönjohtavuus oli heikointa, eli ionijohtamisen aikaansaamiseksi vaadittu jännite oli noussut aikaisemmista näytteistä.

Ionisen nesteen pitoisuuksien vähetessä sähkönjohtavuus heikkeni. Varsinkin PE:llä 1 % pitoisuudella ja PP:llä 5 % pitoisuudella 10 V jännite ei ollut riittävä aikaansaamaan ionijohtavuutta, eli saamaan riittävästi ioneja liikkumaan kappaleen lävitse. Luultavimmin kyseessä on polymeeriketjujen ja ionien suhteen heiketessä myös vapaiden kulkureittien määrä vähenee, eivätkä ionit pääse liikkumaan yhtä helposti seoksessa.

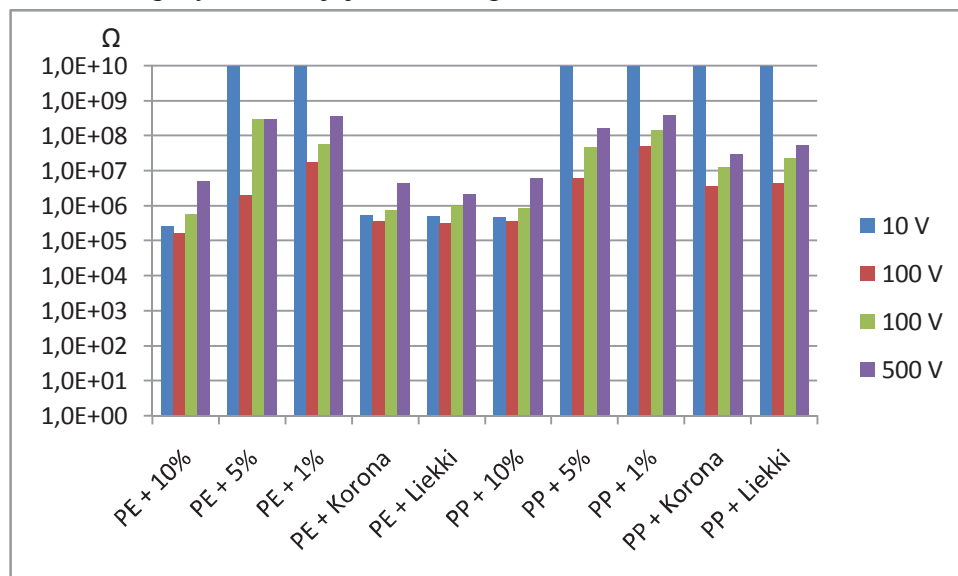


Kuva 8.2 Relinen sähkönjohtavuuden tulokset logaritmisessa muodossa, yksikkö Ω

8.1.2 Glyceline

Glyceline osoittautui toiseksi parhaaksi ioniseksi nesteeksi sähkönjohtavuudeltaan. Se oli Relinen kanssa ainoa joka johti sähköä 10 V sähkövirralla, mutta vain 10 % seoksissa. Kuten Relinellä, PP seosaineen kanssa Glyceline ei johtanut merkittävästi sähköä 10 V sähkövirrassa, jos pohjakalvo oli liekki- tai koronakäsitelty.

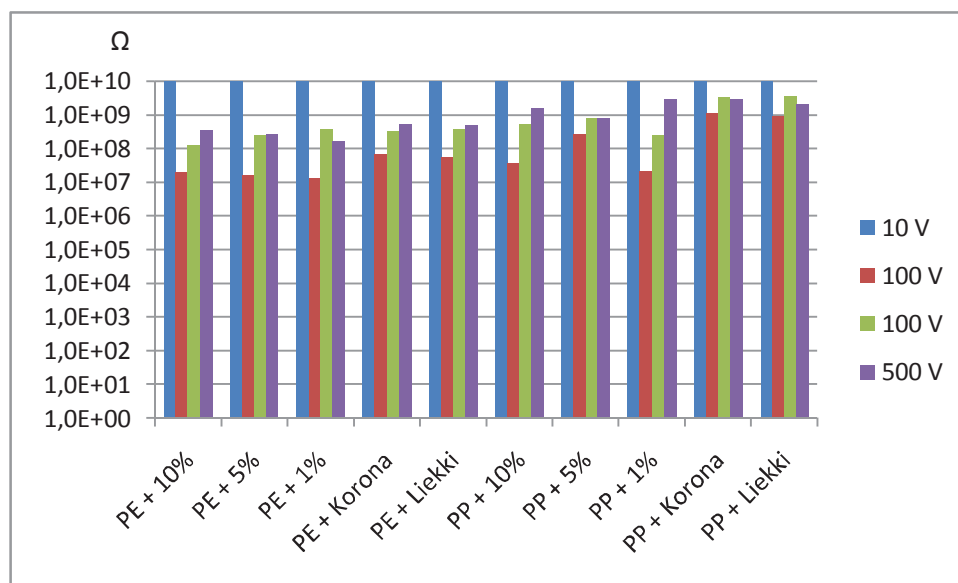
Relinen kanssa yhdenmukaisesti, myös Glyceline johti sähköä parhaiten 10 % seospitoisuudella sekä esikäsitellyissä ja käsittelemättömissä PE näytteissä, mutta vain PP:n esikäsittelemättömässä näytteessä. Syynä on luultavasti sama sivuketjujen aiheuttama polymeeriketjujen heikompi liikkuvuus.



Kuva 8.3 Glycelinen sähkönjohtavuuden tulokset logaritmisessa muodossa, yksikkö Ω

8.1.3 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS osoittautui huonoksi johteeksi kun se sekoitettiin PE tai PP pohjaiseen polymeeridisperioon. Koska PEDOT:PSS:llä johtuminen tapahtuu elektronien välityksellä, syynä on luultavasti, ettei riittävää perkolaatiota saavutettu, jotta polymeerien sähkönjohtavuudesta olisi saatu merkittävää hyötyä. Tämä näyttää erityisesti korostuvan kun pohjakalvo on joko korona- tai liekkikäsitelty. Tämän on oletettavasti hapettumisesta johtuva pohjakalvoon syntyvien varausten aiheuttamaketjujen suuntautuminen pohjakalvoa kohti. Lisäksi 10 V jännite ei ollut riittävän suuri aikaansaamaan "tunneloitumista" ketjusta toiseen, joten sähkönjohtavuus alhaisilla jännitteillä oli erittäin heikko.



Kuva 8.3 PEDOT:PSS sähkönjohtavuuden tulokset logaritmisessa muodossa, yksikkö Ω

8.2 Hilaristikkokoe

Työn kannalta on tärkeää miten ionijohtava polymeeri tarttuu muovikalvolle. Tämä määrittää sen soveltuvuuden printattavan elektroniikan raaka-aineena, sillä tuotteen kestävyys kannalta on merkittävää että sähköä johtava polymeeri tarttuu hyvin tulostuspinnalle.

Adheesion mittaukseen käytettiin SFS-EN ISO 2409 standardia soveltaen. Standardi on suunniteltu erityisesti liimojen ja maalien tarttuvuuden mittaukseen. Työssä testiä käytettiin kuusiasteisena luokittelutestinä, jotta saadaan selkeämpi kuva eri polymeerien ja ionisten nesteiden soveltuvuudesta.

Testissä pinnoitteeseen viillettiin suorakulmainen ristikko, joka ulottuu pohjakalvoon asti. Työtä varten valmistettiin oma kuusiteräinen leikkuri mattoveitsen teristä, jonka terien etäisyydeksi asetettiin $2 \pm 0,1$ mm. Kun näytepalaan oli viilletty kuvio, sen päälle liimattiin teippi, joka hangattiin kiinni standardin mukaisesti sormenpäätä käyttäen kokonaiskosketuksen varmistamiseksi. Kiinnittämisen jälkeen

teippi vedettiin näytteestä irti 60 asteen kulmassa tasaisella noin 1 sekunnin vedolla. Työssä teippinä käytettiin Tesa[®] Professional 4323 maalarinteippiä.

Testissä katsottiin paljonko pinnoitetta irtoaa pohjakalvosta, kun sen päälle asetettu teippi vedetään pois. Tämän mukaan tulokset jaoteltiin kuusinumeroisesti nolasta viiteen, jossa nolla tarkoittaa että pinnoitteen leikkausurien reunat ovat täysin ehjät ja viisi että pinnoite on joko kokonaan tai lähes kokonaan irronnut teipin mukana. Testi suoritettiin niin että pohjakalvo oli joko liekki- tai koronakäsitelty. Eri seosaineiden ja ionisten nesteiden seosten lisäksi testi suoritettiin myös pelkillä PE ja PP dispersioilla. Saadut testin tulokset ovat esitettynä taulukossa 8.1.

Taulukko 8.1. Hilaristikko kokeen tulokset

Dispersioseos	Adheesio	
	Liekki	Korona
PE + Reline	0	0
PE + Glyceline	0	0
PE + PEDOT:PSS	5	0
PP + Reline	2	5
PP + Glyceline	5	5
PP + PEDOT:PSS	5	4
PE	0	0
PP	0	0

Kuten testin tuloksista näkyy, seosaineista PE kiinnittyi pohjakalvoon erittäin hyvin, kun puolestaan PP-pohjaiset seokset irtosivat pohjakalvosta lähes kokonaan. Tämän epäiltiin aluksi johtuvan PP:n pohjakalvon ja dispersion välisestä ongelmasta, mutta osoittautui että puhtaat dispersiot kiinnittyivät hyvin pohjakalvoihin. Testiä suorittaessa PEDOT:PSS:n ja PE:n seoksen pohjakalvo repesi ennemmin kuin pinnoite. Koska tämä toistui useammalla koepalalla, tämän katsottiin johtuvan adheesio voimakkuudesta, ennemmin kuin muista mahdollisista tekijöistä.

9 LOPPUTULOKSET

Tulokset ovat lupaavia kahden aineen osalta; PE:n ja Relinen, sekä Glycelinen seokset omaavat kohtuullisen adheesion ja fyysiset ominaisuudet, samalla tarjoten melko hyvän sähkönjohtavuuden. Tämän vuoksi lisätutkimukset kyseisille aineille on suositeltavaa. Korona- ja liekkikäsittely molemmat toimivat mahdollisina alustustekniikkoina, mutta koska liekkikäsittely sisältää suuremman riskin pintojen vahingoittumiselle on koronakäsittely luultavammin parempi vaihtoehto. On huomioitavaa että molemmat käsittelyt heikentävät seoksen sähkönjohtavuutta jonkin verran.

Korona- ja liekkikäsittely molemmat hapettavat pohjamateriaalin pintaa. Tämä puolestaan saattaa lisätä sen aktiivisuutta ionisten aineiden kanssa, mikä puolestaan saattaa häiritä aineiden sekoittuvuutta. Erityisesti PEDOT:PSS osoitti erittäin voimakasta sähkönjohtavuuden alentumista käsittelyn seurauksena. Tämä saattaa johtua että kyseessä on sähköä johtava polymeeriseos, joten hyvä perkolaatio on erityisen tärkeää sähkönjohtavuuden takaamiseksi.

Oxaline ei soveltunut käytettäväksi polymeeridisersioiden kanssa, koska se aiheuttaa dispersion stabilointiaineiden muodostaman kuplan aukenemisen ja siten polymeeriketjujen ennenaikaisen vapautumisen. Tämä estää seoksen kunnollisen prosessoitavuuden.

Verrattuna aikaisempiin tuloksiin tutkimuksessa, jossa sähköä johtavia aineita sekoitettiin ekstruuderilla, polymeeridisersioidet osoittautuivat huomattavasti paremmaksi sekoitusmuodoksi. Dispersio luultavasti takaa paremman sekoittuvuuden ja perkolaation. Lisäksi tekniikka saattaa vähentää lämpöhajoamista ja siitä johtuvaa laadun alentumista.

Johtuen dispersiossa olevan veden haihtumisesta, tekniikka soveltuu parhaiten kalvojen päällystyksessä, jossa yksittäinen kalvo päällystetään dispersiolla jonka annetaan haihtua vapaassa ilmassa. Mikäli dispersio kuivataan kahden kalvon välissä, aiheutuu siitä helposti kuplimista, joka puolestaan heikentää kalvojen adheesiota ja tuotteen laatua.

Koska dispersio aiheuttaa kuplimista kun sitä kuivataan kahden kalvon välissä, tulevaisuudessa tutkimus tulisi suunnata valmiiksi dispersiosta valmistetun kalvon pinnoittamiseen ja sen mekaanisiin ominaisuuksiin. Lisäksi mahdollinen ionisen nesteiden diffuusiota kalvon lävitse tulisi tutkia, koska se saattaa rajata ionisten nesteiden käytettävyyttä käytännön sovelluksissa.

10 LÄHTEET

1. **Young, H.;Freedman, R. ja Ford, L.** *University Physics with Modern Physics 12th Edition*. 12th Edition. San Francisco : Pearson Education, Inc, 2008. ISBN-13: 978-0-321-50121-9.
2. **Gardiner, F. ja Carter, E.** *Polymer Electronics - A Flexible Technology*. Shawbury : iSmithers, 2009.
3. **Monk, P.** *Physical Chemistry: Understanding our Chemical World*. s.l. : John Wiley and Sons, 2008.
4. **Hyytiäinen, M.** *Ionijohtavan muovin valmistus*. Tampere : Tampereen Teknillinen Yliopisto, 2011.
5. **Nobelprize.org**. The Nobel Prize in Chemistry 2000. *Nobelprize.org*. [Online] 2011. [Viitattu: 01. 12 2011.] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/popular.html .
6. **Prentice-Hall, Inc.** Distance Learning at Prentice Hall. *Chapter 15: Conjugated Systems, Orbital Symmetry, and UV Spectroscopy*. [Online] A Pearson Company, 2002. [Viitattu: 20. 03 2017.] http://wps.prenhall.com/wps/media/objects/340/348272/wade_ch15.html.
7. **Lepistö, T.** *Kiinteät ionijohteet*. Tampere : Tampereen Teknillinen Korkeakoulu, 1990.
8. **Tingander, T.** *Painettava elektroniikka tuotantotekniikkana*. Elektroniikan koulutusohjelma. Helsinki : Metropolia Ammattikorkeakoulu, 2010. s. 42.
9. **Maryniak, W.;Uehara, T. ja Noras, M.** Surface Resistivity and Surface Resistance Measurements Using a Concentric Ring Probe Technique. *Trek Application Note*. [Online] 2013. [Viitattu: 05. 12 2016.] http://www.trekinc.com/pdf/1005_Resistivity_Resistance.pdf.
10. **Gamota, D.;ym.** *Printed Organic and Molecular Electronics*. New York : Springer US, 2004. ISBN 978-1-4613-4783-5.
11. **Department of Energy: United States of America.** *Basic Energy Sciences: Summary of Accomplishments*. s.l. : Department of Energy: United States of America, 1990. DOE/ER--0455P ACC0004; Legacy ID: DE90011269; OSTI ID: 6817607.
12. **Winter, J.** *Spectroscopy*. [Pdf] Pontypridd : University of Glamorgan, 2008.
13. **Naarmann, H.** Polymers, Electrically Conducting. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. s.l. : John Wiley and Sons, Inc., 2000.
14. **Soderberg, T. ja Díaz de Vivar, M.** Sección 2.1: Teoría de orbitas moleculares. *The Chemistry LibreTexts library*. [Online] UC Davis University of California. [Viitattu: 21. 04 2017.]
15. **Järvelä, P.** *MOL-5170: Sähköjohtavat muovit ja nestekidemuovit*. Tampere : Tampereen Teknillinen Yliopisto, 2011.

16. **Rupprecht, L.** *Conductive Polymers and Plastics in Industrial Applications*. s.l. : William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1999. s. 285 s.
17. **Mäntymäki, K.** *Muovien sähkönjohtavuuden parantaminen ja sähkömagneettisilta häiriöiltä suojaaminen*. Tampere : Tampereen teknillinen yliopisto, 1996.
18. **MAOL**. *MAOL taulukot*. Helsinki : Otava, 2000. s. 159 s.
19. *Staattisen sähkön kontrollointi muovituotteissa*. **Hietaranta, T.** Lahti : IonPhase Oy, 2011.
20. **Järvinen, P.** *Uusimuovitieto*. Porvoo : Muovifakta, 2008. s. 263 s.
21. **Salminen, H.-M.** *Komponenttien liittäminen painettavaan elektroniikkaan*. Tampere : Tampereen Teknillinen Yliopisto, 2009.
22. **Maaroufi, A-K. ja Pinto, G.** Critical filler concentration for electroconductive polymer composites. *Polymer Research Online*. [Online] 2011. [Viitattu: 03. 12 2011.] <http://www.4spepro.org/pdf/003521/003521.pdf>.
23. **Kurri, M.;ym.** *Muovitekniikan perusteet*. s.l. : Tekijät ja Opetushallitus, 2002.
24. **Premix**. Conductive Carbon Black. *Premix*. [Online] Premix. [Viitattu: 21. 04 2017.] <http://www.premixgroup.com/product-cats/conductive-compounds/conductive-carbon-black/>.
25. **Rosner, R.** Conductive Materials for ESD Applications: An Overview. *CE Compliance Engineering*. [Online] Compliance Engineering Magazine, 2001. [Viitattu: 03. 12 2011.] <http://www.ce-mag.com/archive/01/Spring/Rosner.html>.
26. **3M**. Conductive Polymers. *3M Solutions*. [Online] 2011. [Viitattu: 03. 12 2011.] http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/dyneon_fluoropolymers/Home/Custom_Compounds/Custom_Thermoplastic_Compounds/Conductive_Polymers/.
27. **Pratt, C.** Applications of conductive polymers. *Colin Pratt*. [Online] [Viitattu: 03. 12 2011.] <http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/applep.htm>.
28. **Sigma-Aldrich**. Poly(ethylene oxide) average Mw 100,000, powder. *Sigma-Aldrich*. [Online] Sigma-Aldrich Co. LLC. [Viitattu: 21. 04 2017.] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/181986>.
29. **Vienamo, T. ja Nykänen, S.** Metallointi. *TALSS - University of Art and Design Helsinki*. [Online] 2011. [Viitattu: 05. 12 2011.] <http://www.muovimuotoilu.fi/content/view/92/132/>.
30. **European Agency for Safety and Health at Work**. Metallointi. *EU-OSHA*. [Online] 2008. [Viitattu: 03. 12 2011.] http://osha.europa.eu/fop/finland/fi/good_practice/invent/news/metalliruiskutus.pdf.
31. **Bialoja, W. Et al.** Vacuum Metallizing Plastic Parts. *Product Finishing Magazine*. 1992, 10.
32. **Pocius, A. V.** *Adhesion and Adhesive Technology: An Introduction*. Munich; Vienna; New York; Hanser; Cincinnati : Hanser/Gardner Publications, Inc., 1997. ISBN 3-446-17616-0.
33. **Domininghaus, H.** *Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications*. Munich : Carl Hanser, 1993. s. 785 s.

34. **Cabot Corporation.** Electrically Conductive Compounds for ESD Applications. *Cabot Corporation*. [Online] 2011. [Viitattu: 03. 12 2011.] <http://www.cabot-corp.com/Conductive-Compounds/GN200807251238PM8323/> .
35. *Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of New Conducting Polymer Composite.* **Abdi, M. ja al., Et. 1**, s.l. : Taylor & Francis Group, 2009, Journal of Macromolecular Science, Part A, Vuosik. 47.
36. **Clare, B.;MacFarlane, D. R. ja Sirwardana, A.** Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids. [kirjan tekijä] B. Kirchner. *Topics in Current Chemistry, Vol. 290*. s.l. : Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2010, ss. 1-40.
37. **Freemantle, M.** *An Introduction to Ionic Liquids*. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 2010.
38. **Fehrmann, R.;Riisager, A. ja Haumann, M.** *Supported Ionic Liquids*. Weinheim : Wiley-VCH, 2014.
39. **Mohammad, A. ja Inamuddin.** *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*. Dordrecht : Springer, 2012.
40. **Khupse, ND ja Kumar, A.** Ionic Liquids: New Material Wide Applications. *Indian Journal of Chemistry, Vol. 49A*. 2010, ss. 635-648.
41. *Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts.* **Bonhôte, P;ym.** Lausanne : Inorganic Chemistry, 1996, Vuosik. 35.
42. *Chiral Imidazolium Ionic Liquids: Their Synthesis and Influence on the Outcome of Organic Reactions.* **Headly, A. ja Ni, B.** 4, Commerce : Aldrichimica ACTA, 2007, Vuosik. 40.
43. **Oma Terveys Oy.** Lääketieteen sanasto | Terve.fi. *Terve.fi*. [Online] Oma Terveys Oy. [Viitattu: 25. 04 2017.] <http://www.terve.fi/laaketieteen-sanasto/?search=adherentti>.
44. **Aitto-Oja, S. ja Laine, L.** Liimat - Toiminta. *Helsingin Yliopiston Verkkosivut*. [Online] Helsingin Yliopisto, n.d. [Viitattu: 18. 09 2015.] <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/liimat/toiminta.htm>.
45. **the Adhesives Design Toolkit Project.** Design Guidance - Joint Types. *AdhesivesToolkit*. [Online] The Adhesives Design Toolkit, 2006. [Viitattu: 08. 04 2017.] <http://www.adhesivestoolkit.com/Toolkits/DesignGuidance/JointTypes.xtp>.
46. **Gardner Business Media, Inc. .** A Quantitative Test for Determining the Bond Strength Between an Electroplated Coating and the Basis Metal. *Products Finishing Online*. [Online] Gardner Business Media, Inc. , 18. 08 2011. [Viitattu: 24. 03 2017.] <http://www.pfonline.com/articles/a-quantitative-test-for-determining-the-bond-strength-between-an-electroplated-coating-and-the-basis-metal>.
47. **Suomen Standisoimisliitto SFS.** "Adhesives. Test method for adhesives for floor and wall coverings. Shear test". s.l. : Kemianteollisuus ry, 1999. SFS-EN 1373:1999.
48. **McGinty, B.** Griffith's Energy Release Rate. *Fracture Mechanics*. [Online] 10 2014. [Viitattu: 10. 04 2017.] <http://www.fracturemechanics.org/griffith.html>.

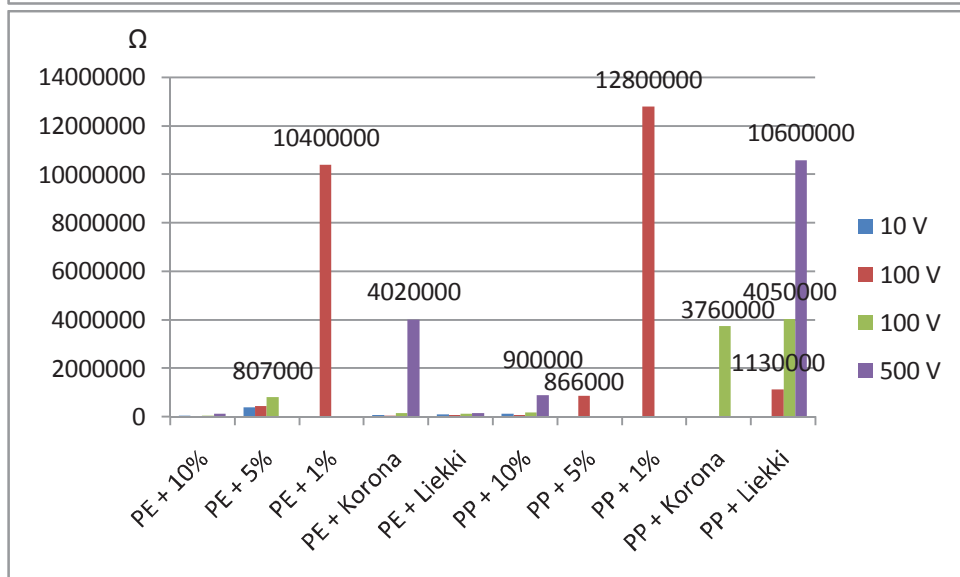
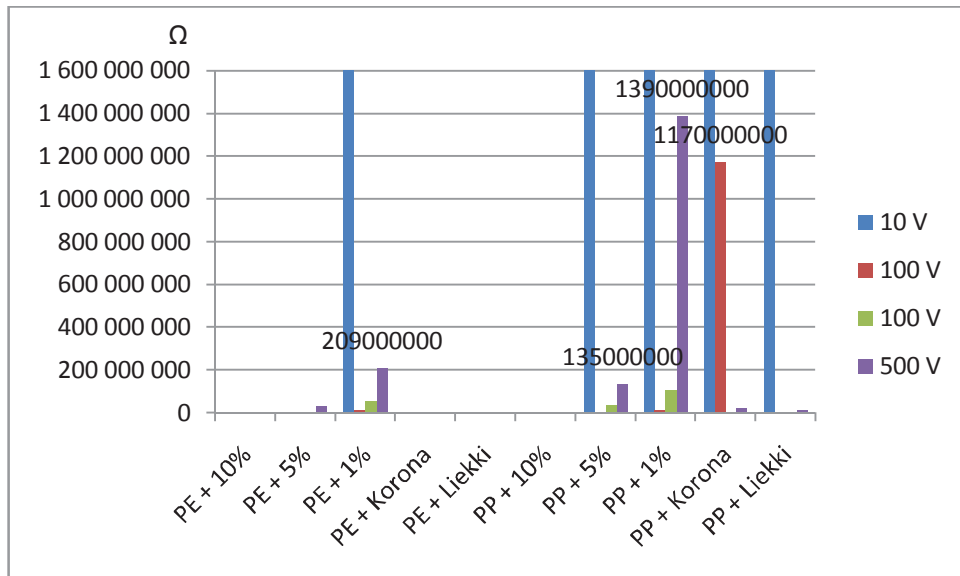
49. **Suomen Standardisoimisliitto SFS.** *Adhesives for paper and board, packaging and disposable sanitary products. 180° "T" peel test for a flexible-to-flexible assembly.* s.l. : Kemianteollisuus ry, 2002. SFS-EN 1895.
50. *Modification of Polymer Surfaces before Painting.* **De Deurwaerder, H. L.** s.l. : Coatings Research Institute, 2006.
51. **The ChemQuest Group.** Surface Treatment . *Adhesives.org.* [Online] 03 2009. [Viitattu: 12. 04 2017.] http://www.adhesives.org/docs/default-document-library/surfaceprep_adhesives-org.pdf?sfvrsn=0.
52. **Sperling, L. H.** *Introduction to Physical Polymer Science.* 4th. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., 2006. s. 845. ISBN: 978-0-471-70606-9.
53. **Shakhashiri, B. Z.** *Chemical Demonstrations: A Handbook for Teachers of Chemistry.* Madison : The University of Wisconsin Press, 1983. s. 347. Vuosik. 1. ISBN: 0-299-08890-1.
54. *Polymers and their environmental degradation.* **Billingham, N.** Brighton : Royal Society of Chemistry - Environmental Chemistry Group, July 2014, ECG Bulletin. ISSN 1758-6224.
55. **B Squared Futures.** *Plastics: Polymers and Addition Polymerisation: Page 4. B Square Futures - eLearning Specialists.* [Online] n.d. [Viitattu: 07. 06 2016.] http://www.bsquaredfutures.com/pluginfile.php/274/mod_imscp/content/1/lo_5-1-scorm/lo_5-1-scorm/page4.html.
56. **SpecialChem.** Industry News: Dow Introduces HYPOD Polyolefin Dispersions. *SpecialChem Web site.* [Online] 12. 07 2007. [Viitattu: 2013. 02 12.] <http://adhesives.specialchem.com/news/industry-news/dow-introduces-hypod-polyolefin-dispersions>.
57. **The Dow Chemical Company.** *Novel High Solids Waterborne Dispersions Enabled by Dow BLUEWAVE Technology.* [.pdf] 2011. Form #: 789-00901-0309.
58. **Padmanabhan Ramalekshmi Thanu, D.** *Use of Dilute Hydrofluoric acid and Deep Eutectic Solvent Systems for Back End of Line Cleaning in Integrated Circuit Fabrication .* s.l. : The University of Arizona, 2011.
59. **Abbot, A.** *Deep Eutectic Solvents.* [Online] [Viitattu: 9. 5 2015.] <http://wet.kuleuven.be/english/summerschools/ionicliquids/lectures/abbott.pdf>.
60. **Dale, P.J.;ym.** *Synthesis of cadmium and zinc semiconductor compounds from an ionic liquid containing choline chloride and urea.* s.l. : Department of chemistry, University of Bath, 2007.
61. *Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications.* **García, G.;ym.** 4, s.l. : American Chemical Society, 26. 02 2015, Energy & Fuels, Vuosik. 29, ss. pp 2616-2644. DOI: 10.1021/ef5028873.
62. **Sigma-Aldrich.** 194131 Aldrich - Oxalic acid 98%. *Sigma-Aldrich Web site.* [Online] 2016. [Viitattu: 07. 06 2016.] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/194131>.
63. **ScienceLab.com.** Glycerin MSDS. *Material Safety Data Sheet.* [Online] 21. 05 2013. [Viitattu: 12. 06 2014.] <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927350>.

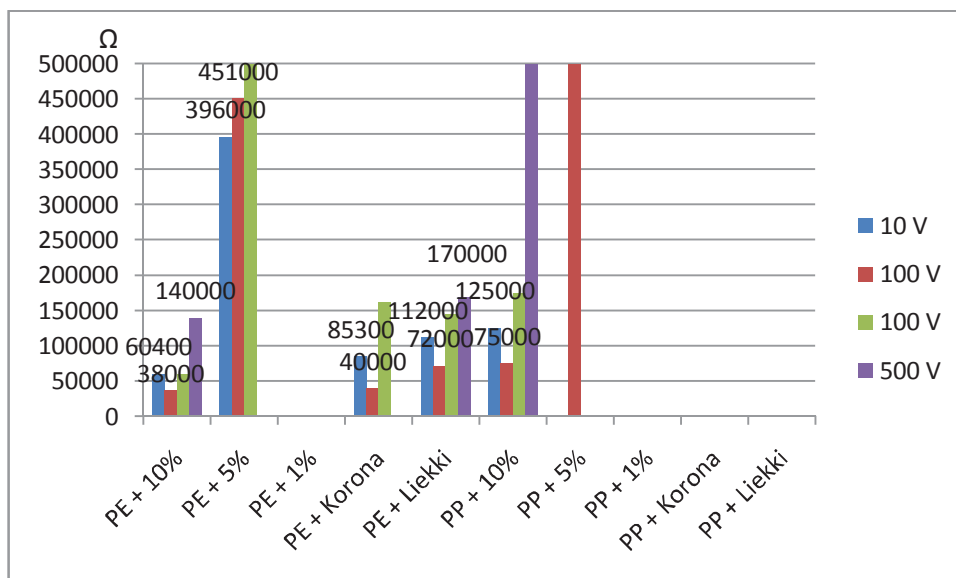
64. **MP Biomedicals, LLC.** 02193996 MP Biomedicals - Glycerol. *MP Biomedicals Web site.* [Online] 2016. [Viitattu: 07. 06 2016.] <http://www.mpbio.com/product.php?pid=02193996&country=72>.
65. *Selectivity Improvement of Gas Sensor Based on Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Thin Film by Using Imprinting Method.* **Aba, L.;ym.** 7, 2012, Journal of Modern Physics, Vuosik. 3, ss. 529-533. DOI:10.4236/jmp.2012.37072.
66. **The DOW Chemical Company.** *RE: Surface treatment of the dispersion samples.* [Email] s.l. : DOW Chemicals Company, 2012.
67. **Lavonen, J.;Kurki-Suonio, K. ja Hakulinen, H.** *Galilei 4: Mekaniikka 2.* Helsinki : Weilin+Göös, 1998.
68. **Suomen Standardisoimisliitto SFS.** *Kumit: Eristysvastuksen määrittäminen.* s.l. : Kumiteollisuusyhdistys, 1985. SFS 3555.
69. —. *Staattinen Sähkö: Lattiapäällysteiden ja asennettujen lattioiden sähköresistanssin mittaaminen.* s.l. : SESKO ry, 2005. SFS-EN 61340-4-1.
70. *Electrodeposition of metal cations from the wet ionic liquid [EMIM][TFSI].* **Deen, M.;ym.** 2, Guelph : University of Guelph, 24. 11 2015, Canadian Journal of Chemistry, Vuosik. 94, ss. 170-175. 10.1139/cjc-2015-0308.R1.
71. **Santa Cruz Biotechnology, Inc.** 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *Santa Cruz Biotechnology, Inc.* [Online] 21. 04 2010. [Viitattu: 18. 12 2015.] <http://datasheets.scbt.com/sds/AGHS/EN/sc-251507.pdf>. CAS 174899-82-2.

Tulokset**Kuvaaja 1.** Relineen tulokset, yksikkö Ω

Reline	SFS-61340		SFS-3555	
	10 V	100 V	100 V	500 V
PE + 10%	60400	38000	60400	140000
PE + 5%	396000	451000	807000	28400000
PE + 1%	*	10400000	54700000	209000000
PE + Korona	85300	40000	161000	4020000
PE + Liekki	112000	72000	145000	170000
PP + 10%	125000	75000	175000	900000
PP + 5%	*	866000	34100000	135000000
PP + 1%	*	12800000	103000000	1390000000
PP + Korona	*	1170000000	3760000	20500000
PP + Liekki	*	1130000	4050000	10600000

* ylitse vastusmittarin asteikon

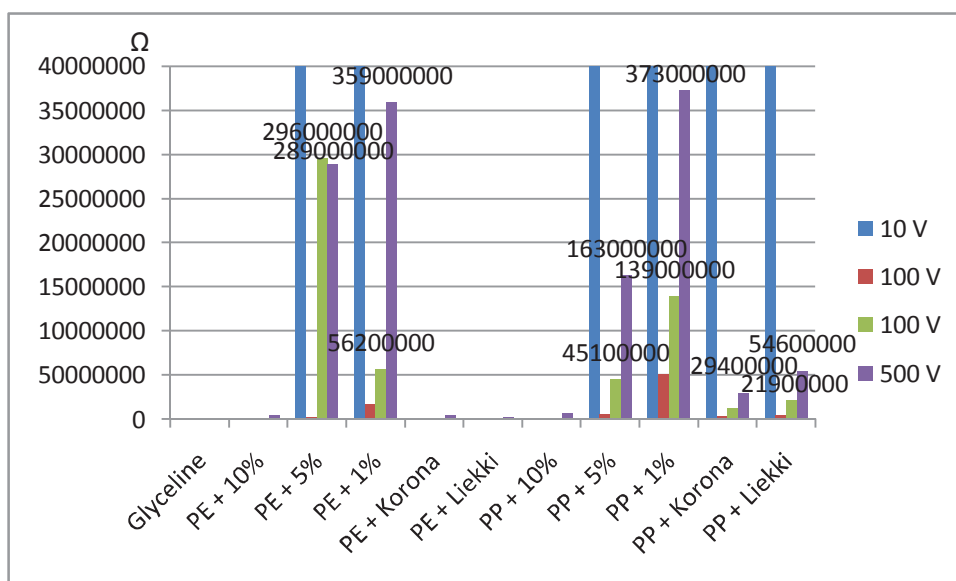


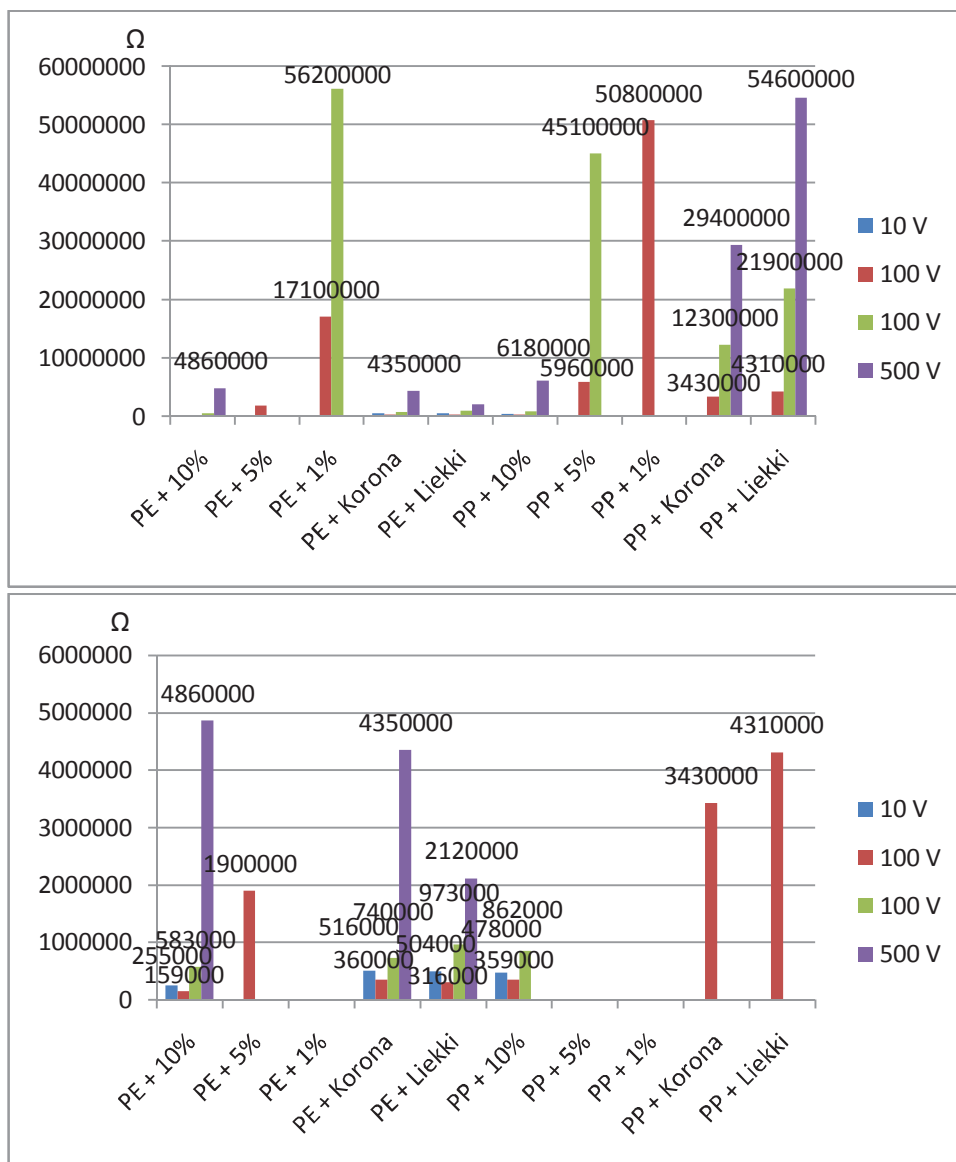


Kuvaaja 2. Glycelinen sähkönjohtavuuden tulokset, yksikkö Ω

	SFS-61340		SFS-3555	
Glycerine	10 V	100 V	100 V	500 V
PE + 10%	255000	159000	583000	4860000
PE + 5%	*	1900000	296000000	289000000
PE + 1%	*	17100000	56200000	359000000
PE + Korona	516000	360000	740000	4350000
PE + Liekki	504000	316000	973000	2120000
PP + 10%	478000	359000	862000	6180000
PP + 5%	*	5960000	45100000	163000000
PP + 1%	*	50800000	139000000	373000000
PP + Korona	*	3430000	12300000	29400000
PP + Liekki	*	4310000	21900000	54600000

* ylitse vastusmittarin asteikon





Kuvaaja 8.3. PEDOT:PSS sähkönjohtavuuden tulokset, yksikkö Ω

PEDOT	SFS-61340		SFS-3555	
	10 V	100 V	100 V	500 V
PE + 10%	*	19500000	131000000	353000000
PE + 5%	*	16500000	256000000	274000000
PE + 1%	*	13600000	383000000	167000000
PE + Korona	*	71700000	346000000	531000000
PE + Liekki	*	55700000	366000000	499000000
PP + 10%	*	37700000	557000000	1640000000
PP + 5%	*	278000000	821000000	789000000
PP + 1%	*	21900000	254000000	2870000000
PP + Korona	*	117000000	341000000	2890000000
PP + Liekki	*	886000000	3690000000	2170000000

* ylitse vastusmittarin asteikon

